

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE TPC

MODÉLISATION

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 d'une Annexe en fin de sujet.**

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

La plupart de nos constructions contiennent une part importante de béton, qui est un mélange de ciment, de sable, de gravier et d'eau. Afin d'assurer la tenue mécanique de l'édifice, ce béton est renforcé et rigidifié, notamment au niveau des fondations et des murs porteurs. Pour ce faire, on place dans le béton encore liquide une structure métallique (fers à béton, poutrelles, treillis, etc.), avant qu'il se solidifie (**figure 1a**).

Soumis aux aléas climatiques et mécaniques, le béton et le métal qu'il renferme peuvent se dégrader. Plus spécifiquement, nous allons étudier l'altération du béton par le dioxyde de carbone de l'air, appelée la *carbonatation*, ainsi que l'oxydation de l'éventuel métal intérieur.

À long terme, il en résulte un effritement du béton pouvant aller jusqu'à la mise à nu des renforts métalliques (**figure 1b**).

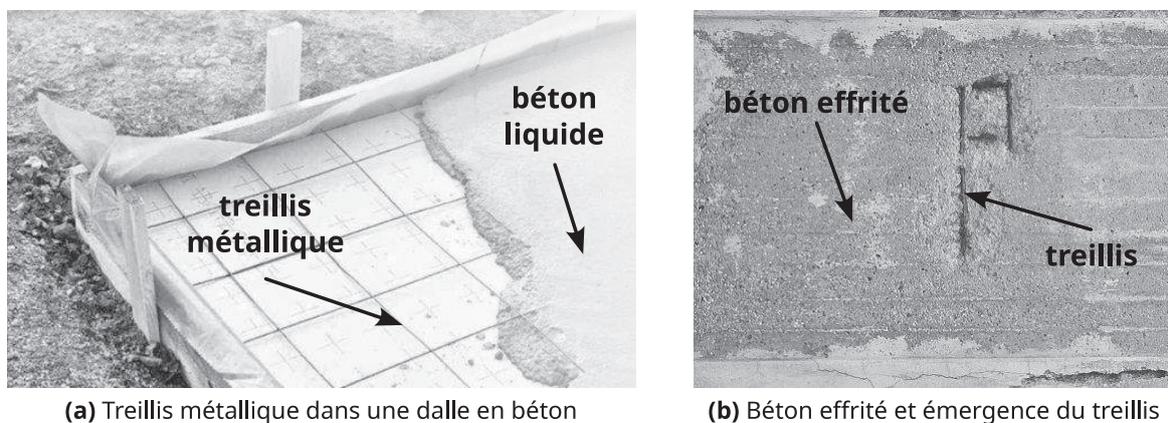


Figure 1 - Exemple de dalle d'une terrasse (a) et d'un béton carbonaté (b)

Dans tout le sujet, le milieu aqueux dans lequel se trouvent les divers éléments est appelé *liquide interstitiel* ou *solution interstitielle*.

Les espèces rencontrées sont recensées ci-dessous :

Symbole	Nom
$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	ion oxonium
$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	ion hydroxyde

$\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$	dioxyde de carbone
$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	dihydrogénocarbonate ou acide carbonique
$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	ion hydrogénocarbonate
$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	ion carbonate
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$	ion calcium
$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	carbonate de calcium, produit lors de la <i>carbonatation</i>
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	hydroxyde de calcium ou <i>portlandite</i> , composant principal du ciment

$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	ion fer (II)
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	ion fer (III)
$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	hydroxyde de fer (II)
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	hydroxyde de fer (III)

Par soucis de simplification des écritures, la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ne sont jamais mentionnées.

Partie I - Acidification du milieu

Une partie du béton présent dans nos constructions est en contact avec des milieux aqueux. Le dioxyde de carbone naturellement présent dans l'air peut alors se dissoudre et s'infiltrer dans le béton, ce qui engendre la carbonatation du béton (**figure 2**) et modifie le pH de la solution interstitielle.

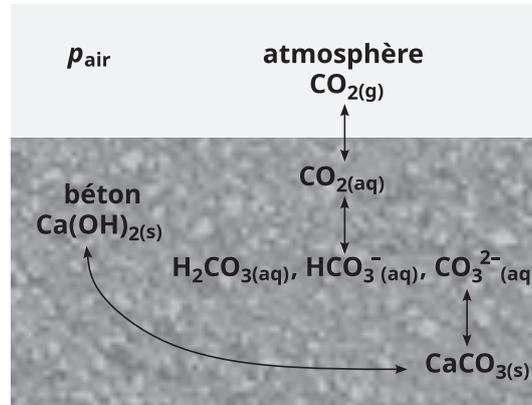
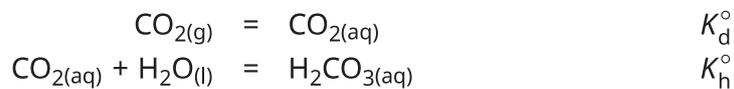


Figure 2 - Principe simplifié de la carbonatation du béton

I.1 - Carbonatation à l'air libre

Le dioxyde de carbone gazeux se dissout dans le liquide interstitiel pour former de l'acide carbonique selon les équations :



- Q1.** Exprimer la constante K_d° en fonction de la concentration en dioxyde de carbone $[CO_2(aq)]$ et de la pression partielle en dioxyde de carbone p_{CO_2} à l'équilibre.
- Q2.** Exprimer la constante K_h° en fonction des concentrations en acide carbonique $[H_2CO_3(aq)]$ et en dioxyde de carbone $[CO_2(aq)]$ à l'équilibre.

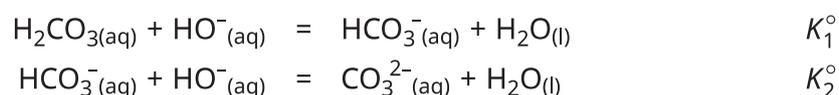
On note :

- $K_e^\circ = 10^{-14}$ la constante d'autoprotolyse de l'eau ;
- $K_{a1}^\circ = 10^{-6,4}$ la constante acido-basique du couple $H_2CO_3(aq)/HCO_3^-(aq)$;
- $K_{a2}^\circ = 10^{-10,3}$ la constante acido-basique du couple $HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$.

Le pH mesuré dans un béton non carbonaté est de l'ordre de 13.

- Q3.** Tracer le diagramme de prédominance des espèces liées au dioxyde de carbone. Préciser sous quelle forme majoritaire se trouve le dioxyde de carbone dissous dans le liquide interstitiel.
- Q4.** Rappeler l'équation d'autoprotolyse de l'eau et exprimer sa constante d'équilibre K_e° .

Dans le béton, l'acide carbonique réagit en milieu basique selon les équations de réaction :



Q5. Exprimer la constante K_1° en fonction des concentrations à l'équilibre en acide carbonique, en ions hydroxyde et en ions hydrogénocarbonate.
Établir l'expression de K_1° en fonction de K_e° et de K_{a1}° .

Q6. Exprimer la constante K_2° en fonction des concentrations à l'équilibre en ions hydrogénéocarbonate, en ions hydroxyde et en ions carbonate.
Établir l'expression de K_2° en fonction de K_e° et de K_{a2}° .

Le ciment contenu dans le béton est en partie constitué d'hydroxyde de calcium qui se dissout dans le liquide interstitiel selon l'équation de réaction :



Q7. Donner l'expression du produit de solubilité K_p° de cette réaction.

Les ions calcium libérés par cette réaction réagissent avec les ions carbonate issus de la dissolution du dioxyde de carbone pour former du carbonate de calcium :



Q8. Donner l'expression du produit de solubilité du carbonate de calcium, noté K_c° , d'abord en fonction de $K_c'^\circ$, puis en fonction des concentrations en ions calcium et en ions carbonate.

Q9. À l'aide des questions **Q2**, **Q5**, **Q6**, **Q7** et **Q8**, montrer que la concentration à l'équilibre en dioxyde de carbone vaut :

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = \frac{K_c^\circ}{K_h^\circ K_1^\circ K_2^\circ K_p^\circ}$$

Calculer la concentration en dioxyde de carbone à l'équilibre sous forme d'une puissance de 10.

Données : $K_c^\circ = 10^{-8,4}$; $K_h^\circ = 10^{-2,8}$; $K_1^\circ = 10^{7,6}$; $K_2^\circ = 10^{3,7}$; $K_p^\circ = 10^{-5,0}$.

La loi de Henry établit la proportionnalité entre la pression partielle du dioxyde de carbone et sa concentration en solution aqueuse :

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = H p_{\text{CO}_2}$$

où H est la constante de Henry.

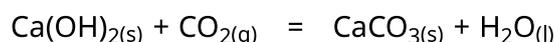
Q10. Quelle devrait être l'unité de la constante de Henry dans le Système International?

Q11. Exprimer la pression partielle à l'équilibre du 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} .

Q12. Dédire des questions **Q9** et **Q11** la valeur numérique de la fraction molaire x_{CO_2} .

Données : $p_{\text{air}} = 1,0 \text{ bar}$; $H = 10^{-1,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

L'interaction entre le dioxyde de carbone atmosphérique et l'hydroxyde de calcium présent dans le béton est résumée par l'équation de réaction suivante, appelée équation de *carbonatation* :



Q13. Expliquer comment évolue cet équilibre si la teneur en dioxyde de carbone est supérieure à sa valeur à l'équilibre.

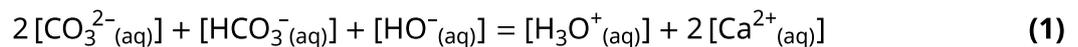
La fraction molaire naturelle en dioxyde de carbone dans l'air vaut $x_{\text{CO}_2}^{\text{nat.}} = 10^{-3,4}$.

Q14. En utilisant le résultat de la question **Q12**, conclure quant au risque de carbonatation d'un béton à l'air libre.

Q15. Expliquer qualitativement comment la dissolution du dioxyde de carbone participe à l'acidification du liquide interstitiel.

I.2 - Calcul du pH du liquide interstitiel

On souhaite déterminer la valeur du pH du liquide interstitiel présent dans le béton. Pour cela, on doit résoudre l'équation suivante, que l'on admet, reliant les concentrations des espèces chargées contenues dans la solution interstitielle :



Q16. Préciser quelle propriété physique justifie l'écriture de l'équation 1.

En utilisant les expressions des différentes constantes d'équilibre, l'équation 1 devient :

$$\underbrace{\frac{2K_c^\circ}{K_p^\circ} [\text{HO}^-(\text{aq})]^2}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\frac{K_c^\circ}{K_2^\circ K_p^\circ} [\text{HO}^-(\text{aq})]}_{\textcircled{2}} + [\text{HO}^-(\text{aq})] = \frac{K_e^\circ}{[\text{HO}^-(\text{aq})]} + \underbrace{\frac{2K_p^\circ}{[\text{HO}^-(\text{aq})]^2}}_{\textcircled{3}} \quad (2)$$

Q17. Justifier l'expression, au choix, de l'un des termes $\textcircled{1}$ ou $\textcircled{2}$ ou $\textcircled{3}$ de l'équation 2.

Pour résoudre l'équation 2, il faut chercher un zéro de la fonction f telle que :

$$f(x) = \frac{2K_c^\circ}{K_p^\circ} x^2 + \left(\frac{K_c^\circ}{K_2^\circ K_p^\circ} + 1 \right) x - \frac{K_e^\circ}{x} - \frac{2K_p^\circ}{x^2} \quad (3)$$

Pour cela, on travaille sur l'intervalle $[a, b]$ où la fonction f est continue et pour lequel $f(a)$ et $f(b)$ sont de signes différents (**figure 3**). On applique l'**algorithme 1** :

```

1 Tant que la dimension de l'intervalle [a,b] est supérieure à ε
2   Calculer la position m du milieu de l'intervalle [a,b]
3   Si f(m) = 0 renvoyer m
4   Si f(a) et f(m) sont de signes différents
5     Alors b = m
6   Sinon a = m
7 Renvoyer la position du milieu de l'intervalle [a,b]
```

Algorithme 1

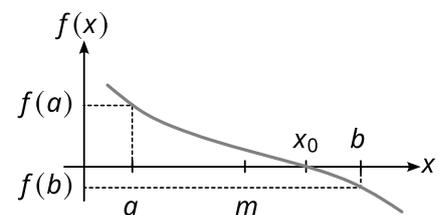


Figure 3 - Recherche d'un zéro de f

Q18. Quel est le nom de cet algorithme ?

Q19. La complexité temporelle de cet algorithme est-elle quadratique ? linéaire ? logarithmique ?

Q20. Recopier et compléter la fonction `signe(x)` du **code Python 1** qui prend un flottant `x` en argument et renvoie `-1` s'il est négatif, `0` s'il est nul et `+1` s'il est positif.

```
1 def signe(x):
2     if ...
3         return ...
4     elif ...
5         return ...
6     else:
7         return ...
```

Code Python 1

Q21. Recopier et compléter le **code Python 2** en utilisant la fonction `signe(x)` définie précédemment pour implémenter la fonction `solve(f, a, b, eps)` respectant l'**algorithme 1**. La fonction `solve` prend en arguments la fonction `f` dont on cherche un zéro, deux flottants `a` et `b` qui correspondent aux bornes de l'intervalle dans lequel on cherche un zéro et un flottant `eps` qui est la tolérance sur la position du zéro renvoyé. $[a, b]$ à `eps` près.

```
10 def solve(f, a, b, eps):
11     ... # Tant que la dimension de l'intervalle [a, b] est supérieure à eps
12     ... # Calculer la position m du milieu de l'intervalle [a, b]
13     ... # Si f(m) = 0
14     ... # renvoyer m
15     ... # Si f(a) et f(m) sont de signes différents
16     ... # b = m
17     ... # Sinon
18     ... # a = m
19     ... # Renvoyer la position du milieu de l'intervalle [a, b]
```

Code Python 2

Q22. Recopier et compléter la fonction `f(x)` du **code Python 3** qui prend en argument un flottant `x` et renvoie le résultat de l'évaluation, en `x`, de la fonction définie par l'**équation 3**.

```
22 K2 = 10 ** (+3.7)
23 Kc = 10 ** (-8.4)
24 Kp = 10 ** (-5.0)
25 Ke = 10 ** (-14)
26
27 def f(x):
28     a = ...
29     b = ...
30     c = ...
31     d = ...
32     f = a * x**2 + b * x + c / x + d / x**2
33     return f
```

Code Python 3

Q23. Quel est l'intervalle des valeurs admissibles de la variable $x = [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]$?

Q24. Proposer une instruction appelant la fonction `solve` pour déterminer l'unique zéro de la fonction `f` à `0,01` près.

Le code Python renvoie la valeur $x_0 = 10^{-1,6}$.

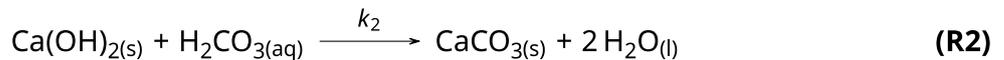
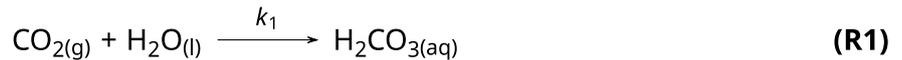
Q25. En déduire la valeur du pH de la solution interstitielle.
Conclure sur l'intérêt d'avoir mené l'étude en milieu basique.

Partie II - Propagation du front de carbonatation

La porosité du béton permet l'infiltration du dioxyde de carbone présent dans l'air de plusieurs façons. Le transport se fait à la fois en phase aqueuse avec la dissolution du dioxyde de carbone dans le liquide interstitiel et en phase gazeuse par diffusion.

II.1 - Phase aqueuse : cinétique de la carbonatation

Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout pour former de l'acide carbonique qui réagit alors avec le béton et produit du carbonate de calcium. Le mécanisme simplifié de cette réaction, dite de *carbonatation*, comporte 2 étapes :



où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse apparentes des équations de réaction **R1** et **R2**.

On note :

- $[\text{CO}_{2(g)}]$ la concentration du dioxyde de carbone gazeux dont la valeur initiale vaut c_0 ;
- $[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]$ la concentration de l'acide carbonique.

Q26. Déterminer l'équation de réaction globale associée au mécanisme proposé.

On observe expérimentalement que l'eau et l'hydroxyde de calcium n'influent pratiquement pas sur la cinétique des réactions.

Q27. Donner la raison pour laquelle il était prévisible de postuler que les vitesses des réactions **R1** et **R2** allaient peu dépendre de l'eau et de l'hydroxyde de calcium.

En faisant varier la concentration initiale en dioxyde de carbone et en mesurant le temps de demi-réaction, il a été simple de constater que la réaction **R1** est d'ordre 1 par rapport au dioxyde de carbone.

Q28. Quelle observation a été faite sur la valeur du temps de demi-réaction?

La réaction **R1** est d'ordre 1 par rapport au dioxyde de carbone et ne dépend pas de l'eau.

Q29. En exprimant de deux façons la vitesse de la réaction **R1**, montrer que la concentration en dioxyde de carbone satisfait l'équation différentielle :

$$\frac{d[\text{CO}_{2(g)}]}{dt} + k_1[\text{CO}_{2(g)}] = 0 \quad (4)$$

Q30. Résoudre l'équation 4 et exprimer la concentration en dioxyde de carbone au cours du temps à l'aide des constantes c_0 et k_1 .

La réaction **R2** est d'ordre 1 par rapport à l'acide carbonique et ne dépend pas de l'hydroxyde de calcium.

Q31. Exprimer la vitesse de formation de l'acide carbonique, $\frac{d[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]}{dt}$, en fonction de k_1 , de k_2 , de $[\text{CO}_{2(g)}]$ et de $[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]$.

En déduire que la concentration de l'acide carbonique satisfait l'équation différentielle :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]}{dt} + k_2[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}] = k_1 c_0 \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

Q32. Vérifier que l'équation 5 admet pour solution $[H_2CO_{3(aq)}] = \lambda (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ et déterminer l'expression de λ en fonction de c_0 , k_1 et de k_2 .

Dans la pratique, on observe que la réaction **R1** constitue l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.

Q33. En déduire une inégalité large entre les constantes de vitesse k_1 et k_2 .

Q34. Déduire des questions **Q30**, **Q32** et **Q33** que l'on peut écrire $[H_2CO_{3(aq)}] \approx \alpha[CO_{2(g)}]$ et exprimer α en fonction de k_1 et de k_2 .

II.2 - Phase gazeuse : diffusion du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone gazeux, qui ne s'est pas dissous, continue sa propagation par diffusion dans les pores du béton (**figure 4**).

Le béton est un matériau poreux caractérisé par 2 paramètres sans dimension :

- Φ : la porosité qui est la fraction non occupée par le matériau (si $\Phi = 0$ le matériau est plein, si $\Phi = 1$ il est creux);
- S : le taux de saturation des pores en solution interstitielle (si $S = 0$ les pores sont remplis de gaz, si $S = 1$ les pores sont remplis de liquide).

Avec ces paramètres, la concentration du dioxyde de carbone gazeux dans le béton s'écrit :

$$\Phi(1 - S)[CO_{2(g)}].$$

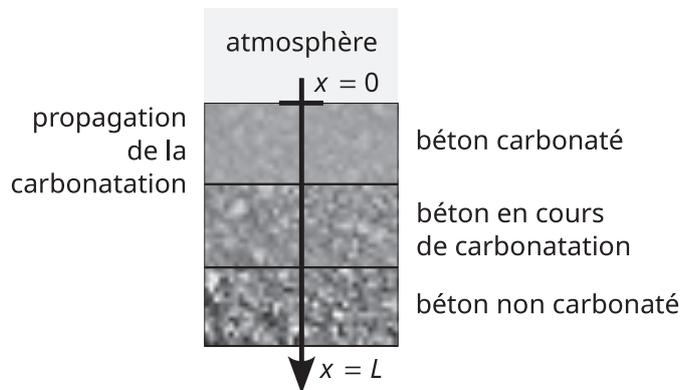


Figure 4 - Propagation du front de carbonatation

Pour suivre la transformation du dioxyde de carbone dans le béton, on écrit l'équation de conservation de la matière pour l'élément carbone :

$$N_C = \underbrace{\Phi(1 - S)[CO_{2(g)}]}_{(4)} + \underbrace{\Phi S[H_2CO_{3(aq)}]}_{(5)} + \underbrace{N_{CaCO_{3(s)}}}_{(6)} \quad (6)$$

où :

- N_C représente la concentration en élément carbone sous toutes ses formes;
- $N_{CaCO_{3(s)}}$ représente la concentration en carbonate de calcium.

Q35. Interpréter les termes (4), (5) et (6) de l'équation 6.

Q36. On admet l'équation $\frac{dN_{CaCO_3}}{dt} = k_2[H_2CO_{3(aq)}]$ issue de la réaction **R2**. Que traduit-elle?

Le coefficient de diffusion particulière du dioxyde de carbone gazeux, noté D_{CO_2} , étant très supérieur à celui des autres espèces, on suppose que le transport de l'élément carbone se fait uniquement par diffusion du dioxyde de carbone gazeux.

Q37. Écrire l'équation de diffusion particulière reliant $\frac{\partial N_C}{\partial t}$, D_{CO_2} et $\frac{\partial^2 [CO_{2(g)}]}{\partial x^2}$.

Q38. À l'aide des questions **Q34**, **Q36**, **Q37** et de l'équation 6, établir l'équation de transport :

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

II.3 - Résolution numérique de l'équation de transport

Avec le temps, le dioxyde de carbone progresse dans le béton et sa concentration augmente. Afin de déterminer la date à laquelle cette concentration sera dommageable pour la structure métallique, il faut calculer sa valeur en fonction de la profondeur et du temps. Pour cela, on résout numériquement l'équation de transport :

$$\Phi (1 - S + \alpha S) \frac{\partial c}{\partial t} + k_1 c = D_{\text{CO}_2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

dans laquelle $c(x, t)$ représente la concentration en dioxyde de carbone gazeux, les autres grandeurs sont des constantes définies dans le **code Python 4**.

```
1 import numpy as np
2
3 # Paramètres liés à la physico-chimie du béton
4 Phi = 0.23      # [1]   porosité du béton
5 S = 0.20       # [1]   taux de saturation des pores
6 Alpha = 3.0e-2 # [1]   rapport des constantes de vitesse
7 k1 = 9.0e-9    # [1/s] constante de vitesse de la réaction R1
8 D_CO2 = 6.2e-8 # [m²/s] coefficient de diffusivité du CO2 dans le béton
```

Code Python 4

Le temps est discrétisé en N_t dates, notées $t_n = n dt, n \in \llbracket 0, N_t - 1 \rrbracket$, comprises dans l'intervalle $[0, T]$ et séparées de l'intervalle de temps dt .

L'espace est discrétisé en N_x points, notés $x_i = i dx, i \in \llbracket 0, N_x - 1 \rrbracket$, compris dans l'intervalle $[0, L]$ et distants de dx .

On s'intéresse à la diffusion du dioxyde de carbone dans une dalle de béton plane, d'épaisseur L , en contact en $x = 0$ avec le dioxyde de carbone atmosphérique, de concentration constante c_0 (**figure 4**). La condition aux limites s'écrit donc $c(0, t) = c_0$.

Q39. Recopier et compléter :

- le pas spatial dx du **code Python 5** en fonction des variables L et N_x ;
- le pas temporel dt du **code Python 5** en fonction des variables T et N_t .

```
11 # Conditions opératoires
12 L = 20          # [cm] épaisseur de la dalle en béton
13 T = 100        # [s]   durée de la simulation
14 c0 = 2.5 * 10 ** (-3) # [mol/L] concentration de l'atmosphère en CO2
15
16 # Paramètres de la simulation
17 Nx = 50        # nombre de points
18 Nt = 1000     # nombre de dates
19 dx = ...      # [m] pas spatial
20 dt = ...      # [s] pas temporel
```

Code Python 5

La concentration discrétisée du dioxyde de carbone est notée : $c(x_i, t_n) = c_i^n$.
La variable Python correspondante est un tableau `c [i, n]` de N_x lignes et N_t colonnes.

Q40. Recopier et compléter le **code Python 6** :

- pour initialiser le tableau bidimensionnel `c` avec des zéros;
- pour remplir la première ligne du tableau `c` avec la concentration en dioxyde de carbone `c0` imposée par l'atmosphère.

Les commandes proposées en annexe pourront être utilisées.

```
23 # Création du tableau c de la concentration en CO2
24 c = ...
25 # Initialisation de la première colonne de c
26 c[0, :] = ...
```

Code Python 6

On rappelle la formule de Taylor-Young d'une fonction f deux fois dérivable en a :

$$f(x) = f(a) + (x - a)f'(a) + \frac{1}{2}(x - a)^2 f''(a) + o((x - a)^2)$$

Q41. À l'aide de la formule de Taylor-Young, exprimer $c(x, t + dt)$ au premier ordre en t .

Q42. En déduire l'expression discrétisée de $\frac{\partial c_i^n}{\partial t}$ en fonction de c_i^{n+1} , de c_i^n et de dt .

Q43. À l'aide de la formule de Taylor-Young, exprimer $c(x + dx, t)$ et $c(x - dx, t)$ au deuxième ordre par rapport à x .

Q44. En combinant les deux équations de la question **Q43**, établir l'expression de $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$.

Q45. En déduire la relation discrétisée : $\frac{\partial^2 c_i^n}{\partial x^2} \approx \frac{c_{i+1}^n - 2c_i^n + c_{i-1}^n}{dx^2}$.

Q46. Déduire des questions **Q42** et **Q45** que l'équation **8** se met sous la forme :

$$\Phi (1 - S + \alpha S) \frac{c_i^{n+1} - c_i^n}{dt} + k_1 c_i^n = D_{CO_2} \frac{c_{i+1}^n - 2c_i^n + c_{i-1}^n}{dx^2} \quad (9)$$

Q47. Transformer alors l'équation **9** pour obtenir la relation :

$$X c_i^{n+1} = Y c_i^n + Z (c_{i+1}^n + c_{i-1}^n) \quad (10)$$

et exprimer les constantes X , Y et Z en fonction des données.

Q48. En utilisant le **code Python 4**, compléter les variables X , Y et Z du **code Python 7**.

Q49. Recopier et compléter le **code Python 7** permettant de calculer les termes de la suite c_i^n définie par l'équation **10**.

On rappelle que la commande `range(a, b)` génère l'ensemble des entiers compris dans l'intervalle $[[a, b[$.

```
29 # Initialisations
30 X = ...
31 Y = ...
32 Z = ...
33
34 # Calcul des termes de la suite des concentrations en CO2
35 for n in range(..., ...): # boucle temporelle
36     for i in range(..., ...): # boucle spatiale
37         c[i, n + 1] = ...
```

Code Python 7

On souhaite déterminer, au cours du temps, la profondeur à laquelle la concentration du dioxyde de carbone atteint une valeur limite, afin de suivre la *profondeur de carbonatation*. Pour cela, pour chaque date t , on parcourt le tableau des concentrations depuis la valeur maximale en $x = 0$ jusqu'à trouver une valeur inférieure à la concentration limite notée V_{seuil} .

Q50. Recopier et compléter la fonction `seuil(c, Vseuil)` du **code Python 8** prenant en arguments le tableau `c` des concentrations en dioxyde de carbone dans la dalle de béton et la valeur limite `Vseuil`, et renvoyant le vecteur `Xseuil` des profondeurs limites.

```

40 def seuil(c, Vseuil):
41     Xseuil = np.zeros(Nt)
42     for n in range(...):           # boucle temporelle
43         i = 1
44         while i ...                # boucle spatiale
45             if c[i, n] ...
46                 Xseuil[n] = ...   # stocker la profondeur de carbonatation
47                 ...                # sortir de la boucle while
48             else:
49                 i = ...
50     return Xseuil

```

Code Python 8

Sur la **figure 5** ont été représentées :

- la concentration c en dioxyde de carbone (en nuances de gris);
- des courbes de niveau pour différentes concentrations en dioxyde de carbone (en traits pointillés);
- la courbe de la profondeur limite recherchée (en trait continu).

Cette figure contient le résultat de la simulation d'une *carbonatation accélérée* réalisable en laboratoire avec des paramètres différents de ceux de la réalité.

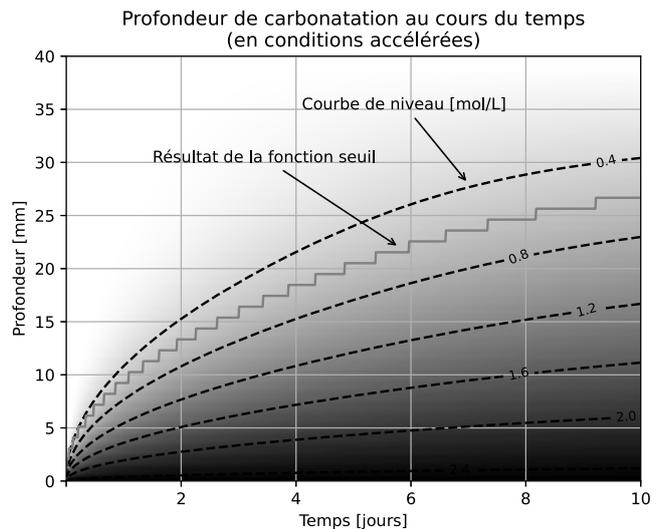


Figure 5 - Profondeur du front de carbonatation

Q51. En exploitant la **figure 5**, préciser la valeur limite `Vseuil` avec laquelle la fonction `seuil` a été appelée.

Pour déduire de la **figure 5**, réalisée en laboratoire (lab.), la durée de carbonatation en conditions naturelles (nat.), on utilise la loi de passage :

$$\Delta t^{\text{nat.}} = \frac{[\text{CO}_2]_0^{\text{lab.}}}{[\text{CO}_2]_0^{\text{nat.}}} \times \frac{D_{[\text{CO}_2]}^{\text{lab.}}}{D_{[\text{CO}_2]}^{\text{nat.}}} \times \Delta t^{\text{lab.}} = K \Delta t^{\text{lab.}}$$

En laboratoire, la *carbonatation accélérée* est réalisée dans des conditions opératoires telles que $D_{[\text{CO}_2]}^{\text{lab.}} = D_{[\text{CO}_2]}^{\text{nat.}}$ et avec une concentration en dioxyde de carbone $1,0 \cdot 10^3$ fois supérieure à la concentration naturelle.

Q52. Donner la valeur numérique du coefficient K .

En déduire, en années, la durée nécessaire pour que la carbonatation naturelle atteigne une profondeur de 20 mm.

Partie III - Éclatement du béton par oxydation des armatures

Lorsque le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère diffuse dans le béton, il finit par atteindre l'armature métallique qu'elle contient. La baisse associée du pH facilite l'oxydation du métal, dont le volume augmente, conduisant à l'éclatement du béton (**figure 1b**).

III.1 - Oxydation de l'armature

On modélise le problème par une armature en fer en contact avec le milieu interstitiel basique (**figure 6**).

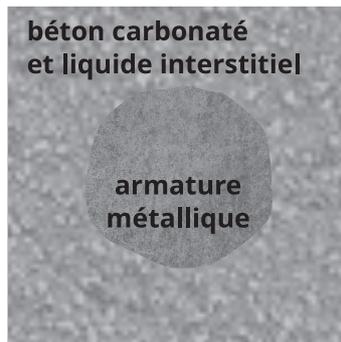


Figure 6 - Armature prise dans le béton

On suppose que le fer peut exister dans le milieu interstitiel sous les formes suivantes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

Q53. En justifiant la méthodologie employée, identifier l'espèce majoritaire dans chaque domaine du diagramme potentiel-pH (**figure 7**). Les résultats seront donnés sous forme d'un tableau.

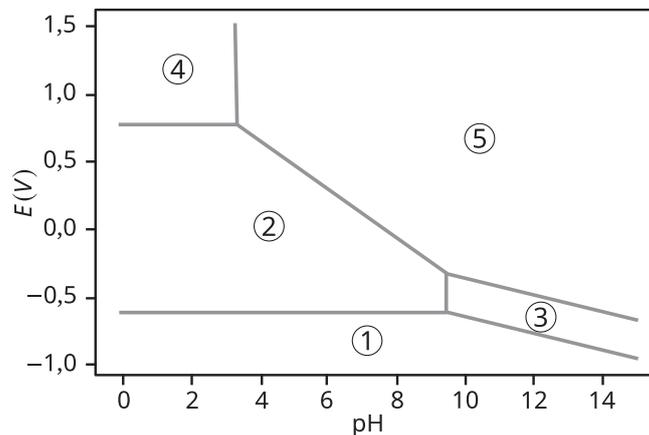


Figure 7 - Diagramme potentiel-pH du fer

Dans un *béton non carbonaté*, le pH est proche de 13 et le potentiel des armatures est pratiquement nul.

Q54. Dans quel état stable se trouve la surface d'une armature en fer placée dans un béton non carbonaté ?

Dans un *béton carbonaté*, le pH diminue jusqu'à rendre le fer sensible à la corrosion.

Q55. Sous quelle forme ionique se trouve le fer dans un béton carbonaté ?

De façon simplifiée, la carbonatation a pour effet de transformer le fer en hydroxyde de fer (II).

On note m_1 la masse de fer corrodé, m_2 la masse d'hydroxyde de fer (II) formée, ρ_1 la masse volumique du fer et ρ_2 celle de l'hydroxyde de fer.

Q56. Exprimer la variation de volume ΔV induite par l'oxydation du fer.

Cette variation de volume, responsable de l'éclatement du béton, peut être surveillée en mesurant l'augmentation du rayon des armatures.

III.2 - Suivi de l'oxydation par traitement numérique

Pour suivre l'évolution de la corrosion d'une armature métallique, on réalise des radiographies de coupe à intervalle de temps régulier, à partir desquelles on détermine le diamètre de l'armature (**figure 8**).

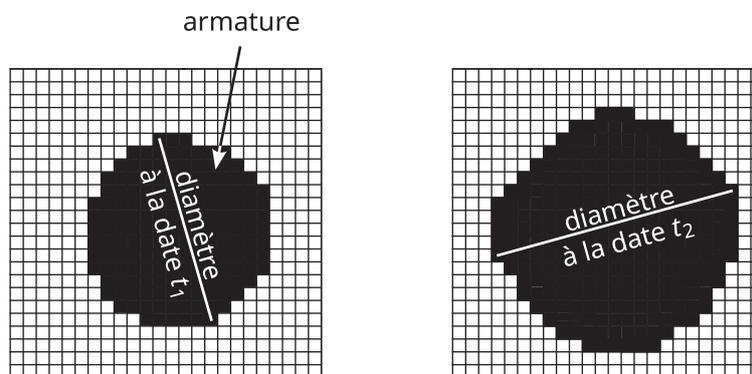


Figure 8 - Vues en coupe d'une armature

Chaque photo est une image monochrome carrée, de N_p pixels de côté, stockée dans un tableau bidimensionnel nommé `image`, dans lequel 0 représente un pixel noir et 1 un pixel blanc.

Pour déterminer le diamètre de l'armature, on commence par repérer son contour, constitué de l'ensemble des pixels noirs entourés d'au moins un pixel blanc dans l'une des 4 directions haut, bas, droite et gauche (**figure 9**).

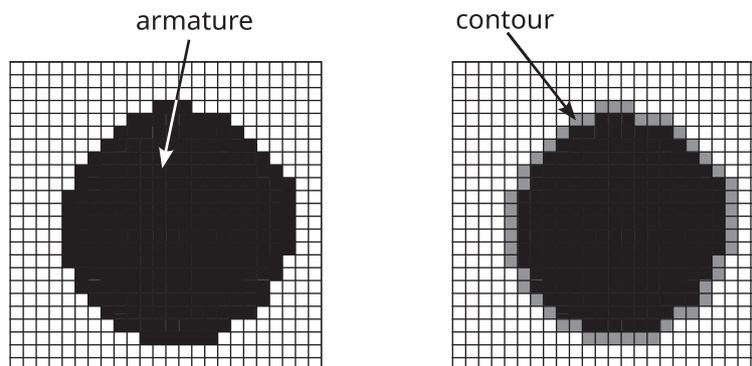


Figure 9 - Détection du contour de l'armature

Les coordonnées (x, y) de ces pixels sont stockées sous forme de tuple dans la liste `contour` :

```
contour = [(x1, y1), (x2, y2), ...]
```

Q57. Recopier et compléter le **code Python 9** destiné à identifier (**ligne 9**), puis à stocker dans la liste **contour** (**ligne 10**), les coordonnées des points du contour de l'armature.

```
1 contour = []
2 for i in range(1, Np - 1):
3     for j in range(..., ...):
4         I = image[i, j]
5         H = image[i - 1, j] # Haut
6         B = image[i + 1, j] # Bas
7         D = image[i, j + 1] # Droite
8         G = image[i, j - 1] # Gauche
9         if I == 0 and (H == ... or B == ... or D == ... or G == ...):
10            contour...
```

Code Python 9

L'armature corrodée n'étant pas cylindrique, on cherche la plus grande distance séparant deux points de la liste **contour**, qui s'apparente à un diamètre maximal.

Q58. Proposer une fonction **distance(P1, P2)** prenant en arguments deux points P1 et P2 et renvoyant la distance euclidienne entre ces points.

Q59. En utilisant la fonction **distance(P1, P2)** définie précédemment, recopier et compléter le **code Python 10** destiné à calculer le diamètre de l'armature.

```
13 def dmax(contour):
14     Nc = len(contour)
15     dm = 0
16     for i in range(Nc):
17         P1 = contour[i]
18         for j in range(i + 1, Nc):
19             P2 = contour[j]
20             if ...
21                 ...
22     return dm
```

Code Python 10

ANNEXE

Commandes Python : `append()` et `len()`

```
>>> L = [1, -5]
>>> L.append(7) # ajoute un élément à la fin de la liste L
>>> L
[1, -5, 7]
>>> len(L)     # donne le nombre d'éléments de la liste L
3
```

Bibliothèque numpy de Python

Import de la bibliothèque `numpy` :

```
>>> import numpy as np
```

Création d'un tableau bidimensionnel `T` de 2 lignes et 3 colonnes, rempli de zéros :

```
>>> T = np.zeros((2, 3)) # génère un tableau de 0
>>> print(T)
[[0. 0. 0.]
 [0. 0. 0.]
```

Modification de cellules, lignes ou colonnes du tableau bidimensionnel `T` (les indices démarrent à 0) :

```
>>> T[0, 0] = 5
>>> T[1, 2] = 1
>>> print(T)
[[5. 0. 0.]
 [0. 0. 1.]]
>>> print(T[1, :]) # affiche la ligne 1
[0. 0. 1.]
>>> T[1, :] = 3    # modifie toutes les colonnes de la ligne 1
>>> print(T)
[[5. 0. 0.]
 [3. 3. 3.]]
>>> print(T[:, 0]) # affiche la colonne 0
[5. 3.]
>>> T[:, 2] = -7   # modifie toutes les lignes de la colonne 2
>>> print(T)
[[5. 0. -7.]
 [3. 3. -7.]]
```

FIN

