

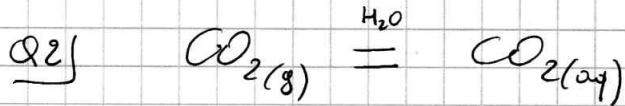
Impact de la carbonatation d'un béton sur son

intégrité structurelle

CCINP PC Modélisation 2025

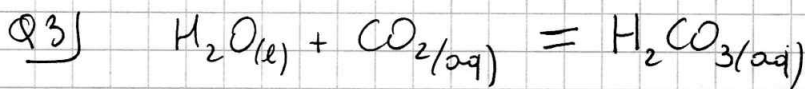
Partie I: Acidification du milieu

1) Q1) $P_{CO_2} = x_{CO_2} P_{air}$



$$K_d = \frac{a(CO_{2(aq)})}{a(CO_{2(g)})} = \frac{[CO_{2(aq)}]/C^0}{P_{CO_2}/P^0}$$

Ainsi $[CO_{2(aq)}] = C^0 K_d \frac{P_{CO_2}}{P^0}$



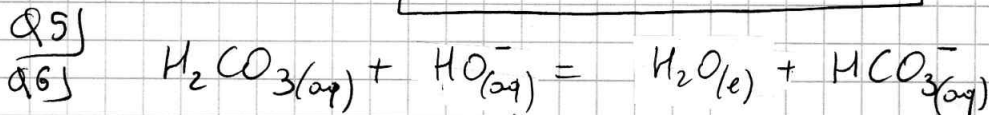
$$K_{hyde} = \frac{[H_2CO_{3(aq)}]}{[CO_{2(aq)}]}$$

ΔG_{CO_2} ne simplifie pas et $a_{eau} = 1$

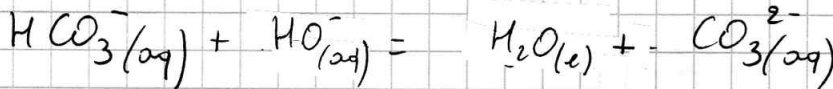
Avec Q2 et Q3: $[H_2CO_{3(aq)}] = K_{hyde} K_d C^0 \frac{P_{CO_2}}{P^0}$

d'où $[H] = K_{hyde} K_d \frac{C^0}{P^0}$

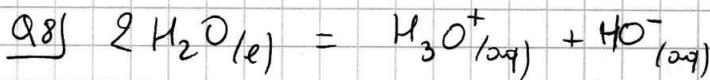
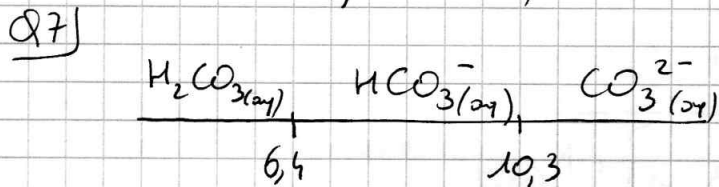
Q4) On utilise Q1: $[H_2CO_{3(aq)}] = H x_{CO_2} P_{air}$



$$K_1 = \frac{[HCO_{3(aq)}^-] C^0}{[H_2CO_{3(aq)}] [HO_{(aq)}^-]}$$



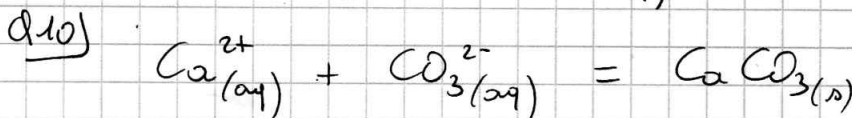
$$K_2 = \frac{[CO_{3(aq)}^{2-}] C^0}{[HCO_{3(aq)}^-] [HO_{(aq)}^-]}$$



$$K_E = 10^{-14} = [HO_{(aq)}^-] [H_3O_{(aq)}^+]$$



$$K_p = \frac{[HO_{(aq)}^-]^2 [Ca_{(aq)}^{2+}]}{C^0^3}$$



$$K_c = \frac{[Ca_{(aq)}^{2+}] [CO_{3(aq)}^{2-}]}{C^0^2}$$

⚠ c'est la constante de la réaction dans le sens inverse!

Q11) $[H_2CO_{3(aq)}] = \frac{1}{K_1} \frac{[HCO_{3(aq)}^-] C^0}{[HO_{(aq)}^-]} = \frac{1}{K_1 K_2} \frac{[CO_{3(aq)}^{2-}] C^0^2}{[HO_{(aq)}^-]^2} = \frac{K_c C^0^4}{K_1 K_2 [HO_{(aq)}^-]^2 [Ca_{(aq)}^{2+}]}$

$$[H_2CO_{3(aq)}] = \frac{K_c}{K_p K_1 K_2} C^0$$

AN $[H_2CO_{3(aq)}] = 10^{-14,7} = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$

Q12) D'après Q4)
$$x_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3(aq)]}{1 \text{ Pair}} = \frac{2 \cdot 10^{-15}}{4 \cdot 10^{-2} \cdot 1} = 0,5 \cdot 10^{-13}$$

$\uparrow$ en bar
 $\uparrow$ en bar
 en ... bar⁻¹

$x_{CO_2} = 5 \cdot 10^{-12}$

On ne dit pas ce qu'est ce x_{CO_2} , ce n'est pas le x_{CO_2} réel, qui est donné... C'est le x_{CO_2} à l'équilibre

$x_{CO_2 \text{ réel}} \gg x_{CO_2 \text{ eq}}$ donc il y a carbonatation du béton

2) Q13) (1) s'écrit
$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HO^-]$$

L'énoncé ne met pas les (aq), moi non plus. et les C° non plus...

$$\frac{K_E}{[HO^-]} + 2 \frac{K_P}{[HO^-]^2} = [HO^-] + 2 \frac{K_C}{[Ca^{2+}]} + \frac{[CO_3^{2-}]}{K_2 [HO^-]}$$

$$= 2 \frac{K_C}{K_P} [HO^-]^2$$

← trouvé ci-dessus

Et finalement

$$\frac{K_E}{[HO^-]} + 2 \frac{K_P}{[HO^-]^2} - [HO^-] - 2 \frac{K_C}{K_P} [HO^-]^2 - \frac{K_C}{K_2 K_P} [HO^-] = 0$$

CQFD

Q14) x varie de 10^{-13} à 10^{-1}

$\uparrow$ pH=1 $\uparrow$ pH=13

Au-delà, l'approximation $[HO^-] = a_{HO^-}$ n'est plus du tout valable.

On peut prendre $x_0 = 10^{-7}$ ce qui correspond à un pH=7.

pH. départ = 7.

OH. départ = $10^{14 - \text{pH. départ}}$

Q15) def Fonction(x):

return $KE/x + 2 \times KP/x^{**2} - x - 2 \times KC/KP \times x^{**2} - KC/K2/KP \times x$

$$f'(x) = -\frac{KE}{x^2} - 4 \frac{KP}{x^3} - 1 - 4 \frac{KC}{KP} x - \frac{KC}{K_2 KP}$$

def Derive(x):

return $-KE/x^{**2} - 4 \times KP/x^{**3} - 1 - 4 \times KC/KP \times x - KC/K2/KP$

Q16) def Newton(g, dg, Pt, Er):

calcul de x_1

$$\text{nouveauPt} = Pt - g(Pt) / dg(Pt) \quad \# \text{ d'après la formule de l'annexe 2}$$

On a maintenant le critère de convergence calculable

while abs($Pt - \text{nouveauPt}$) > Er :

$Pt = \text{nouveauPt}$ # pour travailler au rang $n+1$

$$\text{nouveauPt} = Pt - g(Pt) / dg(Pt)$$

return nouveauPt

Q17) OH_Sol = Newton(Fonction, Derive, OH_depart, Er)

Q18) $\boxed{pH = 14 + \log(OH_{Sol}) = 12,4}$

C'est CO_3^{2-} qui est l'espèce dominante d'après le diagramme de Q7.

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

CCINP PC Modélisation 2025

Partie II : Propagation du front de carbonatation

1) Q19)
$$\vec{J}_{CO_2} = -D_{CO_2} \vec{\nabla} \ln([CO_{2(g)}]) = -D_{CO_2} \frac{d[CO_{2(g)}]}{dx} \vec{u}_x$$

Q20) On ne considère que les espèces CO_2 , H_2CO_3 et $CaCO_3$ qui contiennent du carbone, chacune avec 1 atome par molécule $\phi(1-S)$

Le CO_2 est gazeux, donc présent seulement dans les pores non remplis d'eau

Le H_2CO_3 est en solution, donc présent seulement dans les pores remplis d'eau

$CaCO_3$ est solide

ϕS de fraction volumique

Dans le volume V , on a donc $V \times \phi \times (1-S) = V_{air}$ et donc

$$n_{CO_{2(g)}} = V \phi (1-S) \times [CO_{2(g)}]$$

$$- V_{liq} = V \times \phi \times S \text{ et donc } n_{H_2CO_{3(aq)}} = V \phi S [H_2CO_{3(aq)}]$$

$$- n_{CaCO_{3(s)}}$$

$$n_c = 1 \times V \phi (1-S) [CO_{2(g)}] + 1 \times V \phi S [H_2CO_{3(aq)}] + 1 \times n_{CaCO_{3(s)}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{on divise} \\ \text{par } V \end{array} \right\}$$

$$N_c = \phi(1-S)[CO_{2(g)}] + \phi S [H_2CO_{3(aq)}] + N_{CaCO_{3(s)}} \quad (5)$$

Q21)
$$v_{f,CO_2} = \frac{d[CO_{2(g)}]}{dt} = -k_1 [CO_{2(g)}]$$

$CO_{2(g)}$ est un réactif qui disparaît.

d'où
$$[CO_{2(g)}](t) = C_0 e^{-k_1 t}$$

Q22)
$$v_{f,H_2CO_3} = \frac{d[H_2CO_{3(aq)}]}{dt} = +k_1 [CO_{2(g)}] - k_2 [H_2CO_{3(aq)}]$$

Je pose $y = [H_2CO_{3(aq)}]$

apparaît par la réaction (3)

disparaît par (4)

d'où
$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 C_0 e^{-k_1 t}$$

Pas besoin de la solution, c'est l'équation diff du 1^{er} ordre linéaire, ça se résout

Solution homogène: $y_H(t) = A e^{-k_2 t}$

Solution particulière $y_P(t) = B e^{-k_1 t}$

$$\frac{dy_P}{dt} + k_2 y_P(t) = (-k_1 B + k_2 B) e^{-k_1 t} = k_1 C_0 e^{-k_1 t}$$

on identifie: $B = C_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}$

$$y_P(t) = C_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$$

$$y(t) = y_H(t) + y_P(t) = A e^{-k_2 t} + C_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$$

or $y(0) = 0 = A + C_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}$ d'où $A = -C_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}$

et enfin $y(t) = \frac{C_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

Q23) On utilise $k_1 \ll k_2$ d'où rapidement $e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$
et $k_2 - k_1 \approx k_2$

d'où $y(t) = \left[H_2 O_{3(aq)} \right](t) = \frac{k_1}{k_2} C_0 e^{-k_1 t} = \frac{k_1}{k_2} [CO_{2(g)}](t)$

Q24) $v_{f, CaCO_3} = \frac{dN_{CaCO_3}^{\text{concentration}}}{dt} = k_2 [H_2 O_{3(aq)}] = \alpha k_2 [CO_{2(g)}(t)]$
 $\alpha = \frac{k_1}{k_2} \ll 1$

Q25) On prend 1 tronche comprise entre x et $x+dx$ de section S

DL $N_c(t+dt) S dx = N_c(t) S dx + j_{CO_2}(x) S dt - j_{CO_2}(x+dx) S dt$

$$\frac{\partial N_c}{\partial t} S dx dt = - \frac{\partial j_{CO_2}}{\partial x} S dx dt + \text{loi de Fick } j_{CO_2} = -D_{CO_2} \frac{\partial [CO_{2(g)}]}{\partial x}$$

d'où d'après $\frac{\partial N_c}{\partial t} = + D_{CO_2} \frac{\partial^2 [CO_{2(g)}]}{\partial x^2} = \alpha [CO_{2(g)}]$

d'autre part, en dérivant (5):

$$\frac{\partial N_c}{\partial t} = \phi(1-S) \frac{\partial [CO_{2(g)}]}{\partial t} + \phi S \frac{\partial [H_2 O_{3(aq)}]}{\partial t} + \frac{\partial N_{CaCO_3(a)}}{\partial t}$$

$$= \phi(1-S + \alpha S) \frac{\partial [CO_{2(g)}]}{\partial t} + \alpha k_2 [CO_{2(g)}]$$

d'où $\phi(1-S + \alpha S) \frac{\partial [CO_{2(g)}]}{\partial t} + \alpha k_2 [CO_{2(g)}] = D_{CO_2} \frac{\partial^2 [CO_{2(g)}]}{\partial x^2}$

Jepense néanmoins que tout ceci est faux pour que les volumes des phases gazeuse, liquide et solide sont différents.

Ainsi $\frac{d[H_2CO_3(aq)]}{dt}$ par la réaction (3)

doit dépendre du volume de liquide et de celui de gaz : plus le volume de liquide est grand, plus la concentration varie lentement.

2) Q26) $IC.CO_2 = np.zeros((N-T, N-x))$

Q27) $\bar{a}t=0$ $[CO_2(g)] = 0$ partout sauf en $x=0$ où elle vaut C_0 .

$\bar{a}t \neq 0$ $[CO_2(g)]$ est à calculer partout sauf en $x=0$ où elle vaut C_0 .

for i in range(N-T):

$IC.CO_2[i, 0] = C_0$

Q28) $dx = L_{max} / (N-x-1)$ # $N-x-1$ est le nombre d'intervalles
 $dt = T_{max} / (N-T-1)$

Q29) $c(x, t+dt) = c(x, t) + \frac{\partial c}{\partial t} dt$ (A)

$c(x+dx, t) = c(x, t) + \frac{\partial c}{\partial x} dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx^2$ (B)

$c(x-dx, t) = c(x, t) + \frac{\partial c}{\partial x} * (-dx) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx^2$ (C) car $(-dx)^2 = dx^2$

Q30) (A) donne $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c(x, t+dt) - c(x, t)}{dt}$

(B) et (C) donnent $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{c(x+dx, t) + c(x-dx, t) - 2c(x, t)}{dx^2}$

Q31) $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{dt}$

$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{c_{i,j+1} + c_{i,j-1} - 2c_{i,j}}{dx^2}$

Q32) $\phi(1-S+\alpha S) \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{dt} + k_2 \alpha c_{i,j} = D_{CO_2} \frac{c_{i,j+1} + c_{i,j-1} - 2c_{i,j}}{dx^2}$

On isole $c_{i+1,j}$:

$c_{i+1,j} = c_{i,j} + \frac{dt}{\phi(1-S+\alpha S)} \left[\frac{D_{CO_2} c_{i,j+1}}{dx^2} + \frac{D_{CO_2} c_{i,j-1}}{dx^2} - \frac{2D_{CO_2} c_{i,j}}{dx^2} - k_2 \alpha c_{i,j} \right]$

On identifie avec (3): $\boxed{A=1}$ $B = 1 + \frac{dt}{\phi(1-S+\alpha S)} \left(-k_2 \alpha - \frac{2D_{CO_2}}{dx^2} \right)$ et $C=D = \frac{dt D_{CO_2}}{\phi(1-S+\alpha S) dx^2}$ (3)

$$A = 1$$

$$B = 1 - dt / (Phi * (1 - S + Alpha * S)) * (k2 * Alpha + 2 * D_CO2 * dx^{**2})$$

$$C = dt * D_CO2 / (Phi * (1 - S + Alpha * S) * dx^{**2})$$

$$D = C$$

Q33) for i in range(0, N_T-1): # on calcule N_T-1 instants
 for j in range(1, N_X-1): # on suppose (je ne sais pourquoi) que la condition aux limites en $x = L$ est $[CO2] = 0$.
 $C_CO2[i+1, j] = B * C_CO2[i, j] + D * C_CO2[i, j+1] + C * C_CO2[i, j-1]$ // Ça éte le déplacement d'indice pour calculer $[CO2(x)] (x = L_{max})$.
 # dévolée pour la mauvaise anticipation de la place requise

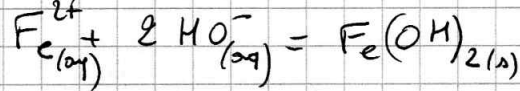
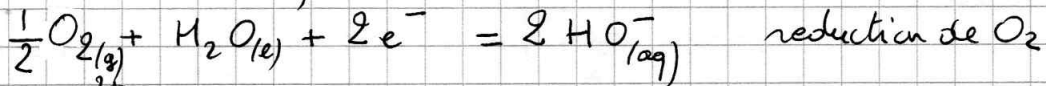
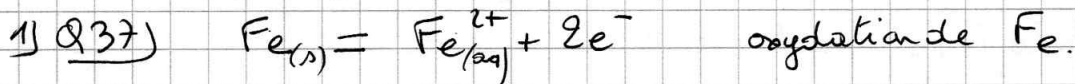
Q34) Res = np.zeros(N_T)
 for i in range(0, N_T): # on regarde tous les instants
 for j in range(0, N_X): # à chaque instant, on parcourt tous les points
 if C_CO2(i, j) <= V_seuil
 Res[i] = j # c'est la position limite
 break # si c'est le cas, on sort de la boucle en j

Q35) On lit que pour 1 profondeur de 15cm, le risque de carbonatation commence au bout de 70 jours environ.

Q36) LT = np.linspace(0, T_max, N_T)
 Front = C_seuil(C_CO2, 4E-4) # en 2 lignes, c'est tout aussi bien
 plt.plot(LT, Front, '-r')
 plt.xlabel('temps (jours)')
 plt.ylabel('Profondeur (cm)')
 plt.title('Profondeur de carbonatation')
 plt.show()

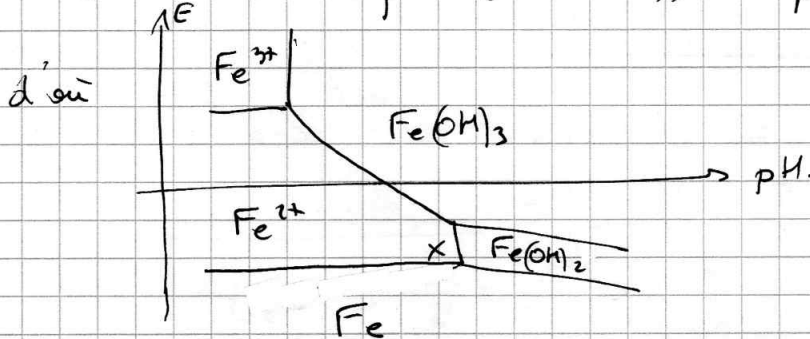
Impact de la carbonatation d'un béton armé sur son intégrité structurale (CCINP PC 2025 Modélisation)

Partie III - Oxydation des armatures



Q38) Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$ ont un n.o. de +III : les 2 espèces "en haut"
 Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$ ont un n.o. de +II : les 2 espèces "au milieu"
 Fe a un n.o. de 0 : l'espèce en bas.

En milieu basique (à droite), on a plutôt les hydroxydes $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$



Q39) $pH=9$ et $E = -0,5V$ et dans la zone de Fe^{2+} : le fer est corrodé

Q40) On vient de voir qu'on est censé obtenir Fe^{2+} et maintenant, on nous dit que c'est $Fe(OH)_2$ qu'on obtient

Soit Δn la quantité de matière de Fe oxydée

$m_{Fe} = \Delta n \times M_{Fe}$ et la masse de Fe avant oxydation.

et $V_{Fe} = \Delta n M_{Fe} / \rho_1$ son volume

Après oxydation, c'est $m' = \Delta n \times M_{Fe(OH)_2}$ et $V' = \Delta n M_{Fe(OH)_2} / \rho_2$

$$\Delta V = \Delta n \left(\frac{M_{Fe(OH)_2}}{\rho_2} - \frac{M_{Fe}}{\rho_1} \right)$$

$$\Delta n = \frac{It}{F \cdot 2}$$

Q41) $V_{ox}(t) = \frac{m(t)}{\rho_2} = \frac{I \cdot M_{Fe(OH)_2}}{F \cdot 2 \cdot \rho_2} t$

$V_{après} = V_{avant} - V_{Fe \text{ oxydé}} + V_{oxyde \text{ formé}}$

C'est-à-dire
$$L\pi(r^2(t) - r_s^2) = \frac{I t}{2F} \left(\frac{\rho_{Fe(III)_2}}{\rho_2} - \frac{\rho_{Fe}}{\rho_1} \right)$$

J'avis que la question b, c'est plutôt: ~~trouver~~ trouver l'augmentation de volume

$$\boxed{\Delta V = L\pi(r^2(t) - r_s^2)}$$

$$\Leftrightarrow r^2(t) = \underbrace{\frac{I}{2FL\pi} \left(\frac{\rho_{Fe(III)_2}}{\rho_2} - \frac{\rho_{Fe}}{\rho_1} \right)}_{K^2} \times t + r_s^2$$

$\downarrow$
 $K^2 t_0$

d'où $\boxed{r(t) = K \sqrt{t + t_0}}$ où $\boxed{K = \sqrt{\frac{I}{2\pi FL} \left(\frac{\rho_{Fe(III)_2}}{\rho_2} - \frac{\rho_{Fe}}{\rho_1} \right)}}$ et $\boxed{t_0 = \frac{r_s^2}{K^2}}$

2) Q42) Contour = []

for i in range(Np):

for j in range(Np):

I = image[i, j]

if I == 0: # je fais maintenant la somme des 8 voisins

kotol = image[i, j-1] + image[i, j+1] + image[i-1, j] + image[i+1, j]

kotol += image[i-1, j-1] + image[i-1, j+1] + image[i+1, j-1] + image[i+1, j+1]

if kotol >= 1: # c'est un pixel du contour

Contour.append((i, j))

L'instruction 4 ne rentrait pas dans 1 ligne. Je l'ai découpée.

Q43) def Distance(CoordA, CoordB):

caine = (CoordA[0] - CoordB[0])**2 + (CoordA[1] - CoordB[1])**2

return np.sqrt(caine)

Q44) d > 0 donc 0 convient

TSVP

$d = 0$

$N_c = \text{len}(\text{Contour})$

for n in range(N_c):

for m in range($n+1, N_c$):

$\text{dist} = \text{Distance}(\text{Contour}(n), \text{Contour}(m))$

if $\text{dist} > d$:

$d = \text{dist}$

en commençant à $n+1$, on ne prend qu'une fois chaque couple et on ne teste pas la distance d'un point à lui-même

à la fin de la boucle d est le plus grand diamètre.