

MODÉLISATION CCINP 2025 : CORRIGÉ

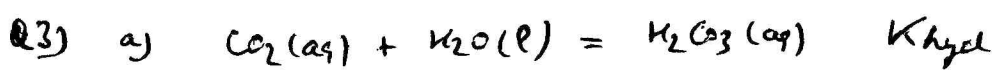
PARTIE I : acidification des milieux

Q1) Dalton \Rightarrow $P_{CO_2} = x_{CO_2} P_{tot} = x_{CO_2} P_{air}$



A l'équilibre chimique: $K_d = Q_{r,eq} = \frac{a_{CO_2(aq)}}{a_{CO_2(g)}}$

\Rightarrow $K_d = \frac{[CO_2(aq)] P^0}{c^0 P_{CO_2}}$



b) A l'équilibre $K_{hyd} = Q_{r,eq} = \frac{[H_2CO_3(aq)]}{[CO_2(aq)] a_{H_2O(l)}}$
 \downarrow
 ≈ 1

\Rightarrow $[H_2CO_3(aq)] \approx K_{hyd} [CO_2(aq)]$

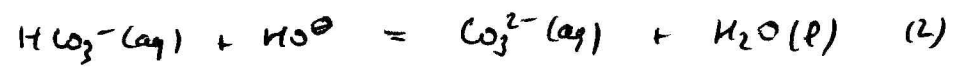
c) d'après Q2), on a: $[CO_2(aq)] = \frac{K_d c^0}{P^0} P_{CO_2}$

\Rightarrow $[H_2CO_3(aq)] \approx K_{hyd} K_d \frac{c^0}{P^0} P_{CO_2} = H \cdot P_{CO_2}$

ou $H = K_{hyd} K_d \frac{c^0}{P^0}$

Q4) En utilisant la relation de Dalton, il vient :

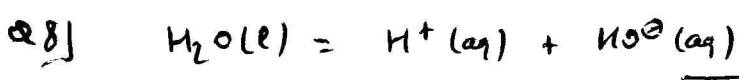
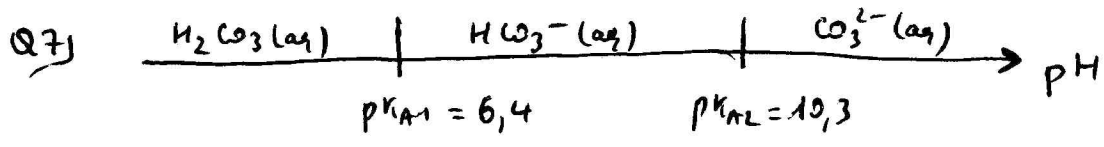
$[H_2CO_3(aq)] = H \cdot x_{CO_2} P_{air}$



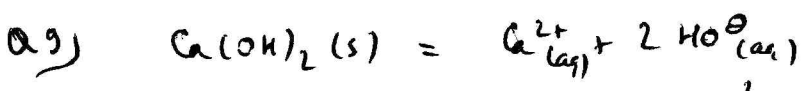
Q6) * $K_1 = \frac{K_{A1}}{K_e}$ et $K_2 = \frac{K_{A2}}{K_e}$

ou $K_1 = 10^{pK_e - pK_{A1}}$ et $K_2 = 10^{pK_e - pK_{A2}}$

* rem : l'ensemble semble peut-être confondre K^0 et $Q_{r,eq}$, auquel cas : $K_1 = \frac{[HCO_3^-] c^0}{[H_2CO_3] [H_2O^{\ominus}]}$ et $K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] c^0}{[HCO_3^-] [H_2O^{\ominus}]}$

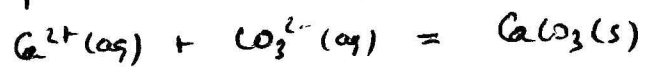


A l'équilibre chimique :
$$K_c = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}^\ominus]}{(c^\ominus)^2}$$



$$K_p = Q_{r, \text{éq}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})} a_{\text{HO}^\ominus(\text{aq})}^2}{a_{\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})}} \Rightarrow K_p = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^\ominus]^2}{(c^\ominus)^3}$$

Q10) * Précipitation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$



* Produit de solubilité de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, qui correspond à l'opposé de la réaction de précipitation précédente :

$$K_c = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\ominus)^2}$$

Q11) * D'après Q6), on a : $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-] c^\ominus}{K_1 [\text{HO}^\ominus]} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \frac{(c^\ominus)^2}{K_1 K_2 [\text{HO}^\ominus]^2}$

D'après Q9), on a : $[\text{HO}^\ominus]^2 = \frac{K_p (c^\ominus)^3}{[\text{Ca}^{2+}]}$

D'après Q10), on a : $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_c (c^\ominus)^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$

$[\text{HO}^\ominus]^2 = \frac{K_p}{K_c} [\text{CO}_3^{2-}] c^\ominus$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{(c^\ominus)^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{K_1 K_2 \frac{K_p}{K_c} [\text{CO}_3^{2-}] c^\ominus} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = c^\ominus \frac{K_c}{K_1 K_2 K_p}$$

* AN :
$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{10^{-8,4}}{10^{7,6} 10^{3,7} 10^{-5}} = 10^{-14,7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q12) * D'après Q4), à l'équilibre chimique :

$$x_{\text{CO}_2, \text{éq}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}}}{H \cdot p_{\text{air}}} = \frac{10^{-14,7}}{4 \cdot 10^{-2} \cdot 1} = \frac{10^{-14,7}}{10^{-1,4}}$$

$$\Rightarrow x_{\text{CO}_2, \text{éq}} = 10^{-13,3}$$

* $x_{\text{CO}_2, \text{éq}} \ll 0,04\% = 4 \cdot 10^{-4} = x_{\text{CO}_2, \text{air}} \Rightarrow$ risque de carbonatation !

Q13) * Electroneutralité

$$[H_3O^+] + 2 [Ca^{2+}] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [HO^-]$$

* or, à l'équilibre :

$$[H_3O^+] = \frac{K_E}{[HO^-]} (c^0)^2 \quad [HCO_3^-] = \frac{[CO_3^{2-}] c^0}{K_2 [HO^-]}$$

$$[Ca^{2+}] = K_P \frac{(c^0)^3}{[HO^-]^2} \quad [CO_3^{2-}] = \frac{K_C}{[Ca^{2+}]} (c^0)^2$$

d'électroneutralité devient alors (en considérant $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

$$\begin{aligned} \frac{K_E}{[HO^-]} + 2 \frac{K_P}{[HO^-]^2} &= \frac{[CO_3^{2-}]}{K_2 [HO^-]} + 2 [CO_3^{2-}] + [HO^-] \\ &= \left(\frac{1}{K_2 [HO^-]} + 2 \right) \frac{K_C}{[Ca^{2+}]} + [HO^-] \\ &= \left(\frac{1}{K_2 [HO^-]} + 2 \right) \frac{K_C [HO^-]^2}{K_P} + [HO^-] \\ &= \frac{K_C}{K_2 K_P} [HO^-] + \frac{2 K_C}{K_P} [HO^-]^2 + [HO^-] \end{aligned}$$

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

(QFD)

Q14) a) * Pour $0 \leq \text{pH} \leq 14$ en solution aqueuse, on a :

$$\boxed{10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq [HO^-] = x \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

* On peut prendre par exemple $x_0 = 1$ pour l'algorithme de Newton (valeur possible de $[HO^-]$).

b) $\text{pH}_{\text{depart}} = 14$ # pH pour $x_0 = [HO^-]_{\text{depart}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{OH}_{\text{depart}} = 10^{*(14 - \text{pH}_{\text{depart}})}$$

```

Q15) a) def Fonctim(x):
        return 2*Kp/x**2 + Ke/x - 2*Kc*x**2/Kp
        - Kc*x/(K2*Kp) - x
    
```

b) $f'(x) = -\frac{4K_p}{x^3} - \frac{K_E}{x^2} - \frac{4K_C}{K_p}x - \frac{K_C}{K_2 K_p} - 1$

```

c) def Derive(x):
        return -4*Kp/x**3 - Ke/x**2 - 4*Kc*x/Kp
        - Kc/(K2*Kp) - 1
    
```

Q16) En utilisant l'annexe 2, il vient :

```

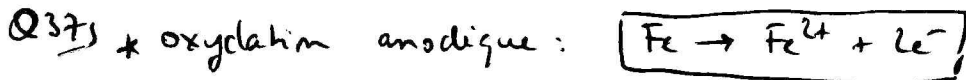
def Newton(g, dg, Pt, Er):
    xp = Pt # initialisation de x_i
    x-suiv = Pt - g(Pt)/dg(Pt) # initialisation de x_{i+1}
    while abs(x-suiv - xp) > Er:
        xp = x-suiv # actualisation de x_i
        x-suiv = xp - g(xp)/dg(xp) # actualisation de x_{i+1}
    return x-suiv # à la sortie de boucle x_{i+1} est
                # suffisamment proche de la racine
    
```

Q17) OH-Sol = Newton(Fonctim, Derive, OH-depart, 10**-15)

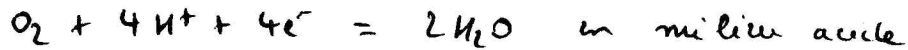
Q18) Comme la solution vaut $[K_0^-] = 10^{-1.6} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 - 1.6 = 12.4} \Rightarrow \boxed{\text{CO}_3^{2-} \text{ prédomine}}$

8/

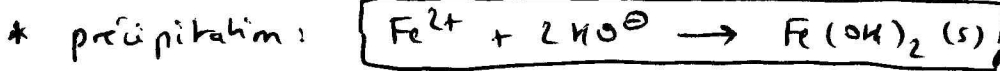
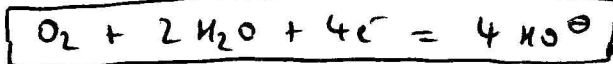
Partie III - Oxydation des armatures



* réduction cathodique du dioxygène:



⇒ en réalité (pH basique):

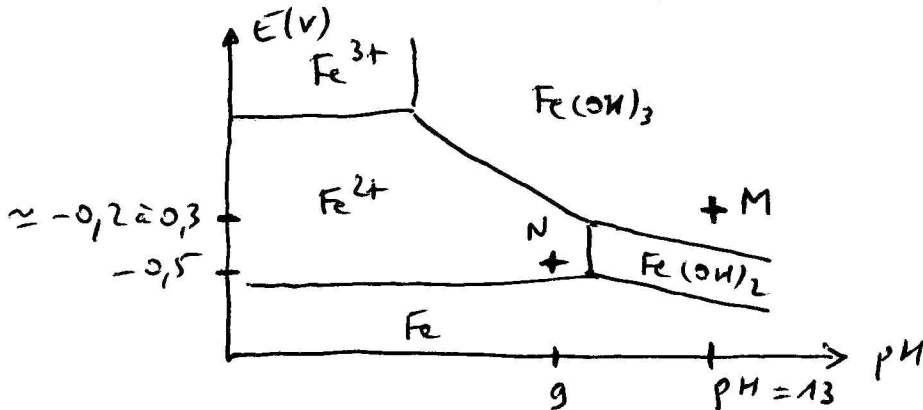


Q38)

Fe(III)	NO Fe ³⁺	Fe(OH) ₃
Fe(II)	Fe ²⁺	Fe(OH) ₂
Fe(0)	Fe(s)	

→ pH

on classe les espèces sachant qu'une espèce à NO élevé est ⊕ stable à potentiel E élevé, et qu'une espèce basique est ⊕ stable à pH élevé. d'où:



Q39) * beton sain: pH = 13 et E entre -0,2 et 0,3 V
 ⇒ point M dans le domaine de Fe(OH)₃
 ⇒ $\boxed{\text{fer stable sous forme Fe(OH)}_3}$

* beton carbonaté: pH = 9 et E = -0,5 V
 ⇒ point N dans le domaine de Fe²⁺
 ⇒ $\boxed{\text{fer stable sous forme Fe}^{2+}}$

Q40) On suppose que $\frac{dm_{Fe}}{mol}$ de Fe ont été oxydés
en $Fe(OH)_2 \Rightarrow \delta V = dV_{Fe(OH)_2} - dV_{Fe}$

$$\begin{aligned} \text{où } dV_{Fe(OH)_2} &= \frac{1}{\rho_2} dm_{Fe(OH)_2} = \frac{1}{\rho_2} \cdot M_{Fe(OH)_2} dm_{Fe(OH)_2} \\ &= \frac{M_{Fe(OH)_2}}{\rho_2} \cdot dm_{Fe} \end{aligned}$$

$$\text{et } dV_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{\rho_1} \cdot dm_{Fe}$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta V = \left(\frac{M_{Fe(OH)_2}}{\rho_2} - \frac{M_{Fe}}{\rho_1} \right) dm_{Fe}}$$

Q41) a) Volume de $Fe(OH)_2$ formé au cours des temps :

$$\boxed{V(t) = \frac{m(t)}{\rho_2} = \frac{I M}{\rho_2 F z} \cdot t}$$

b) Volume de l'armature saine :

$$V_{sain} = L \cdot \pi \cdot r_s^2$$

• Volume total de l'ossature avec oxydation :

$$V_{oxy} = L \cdot \pi \cdot r(t)^2$$

\Rightarrow volume d'hydroxyde :

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

c) D'après les 2 questions précédentes :

$$r(t) = \sqrt{\frac{V(t)}{L \pi} + r_s^2} = \sqrt{\frac{I M}{L \pi \rho_2 F z} t + r_s^2}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow r(t) &= \left(\frac{I M}{L \pi \rho_2 F z} \right)^{1/2} \sqrt{t + \frac{r_s^2 \cdot L \pi \rho_2 F z}{I \cdot M}} \\ &= k_r \cdot \sqrt{t + t_0} \end{aligned}$$

avec
$$K_n = \left(\frac{I \cdot M}{L \cdot \pi \rho_2 \sqrt{Z}} \right)^{1/2}$$
 et
$$t_0 = \frac{r_s^2 L \pi \rho_2 \sqrt{Z}}{I \cdot M}$$

7/

Q42) a) Contour = [] # initialisation par 1 liste vide

b) for i in range(1, len(image) - 1):

for j in range(1, len(image[0]) - 1):

on parcourt les points à l'intérieur de l'image, sans considérer les bords, qui n'ont pas d'intérêt pour le contour.

rem: au lieu de len(image) et len(image[0]), on peut mettre aussi Np xi.

c) # on cherche à repérer 1 contour (pixel noir avec au moins 1 voisin blanc):

if I == 0 and (image[i, j-1] == 1 or image[i, j+1] == 1 or image[i-1, j] == 1 or image[i+1, j] == 1):

d) Contour.append((i, j)) # on stocke le pixel (i, j) qui représente 1 contour

Q43) def distance(CoordA, CoordB):

xA, yA = CoordA # on récupère les coordonnées de A

xB, yB = CoordB # idem pour B

return ((xB - xA)**2 + (yB - yA)**2)**0.5

Q44) On peut prendre 0 pour initialiser le diamètre.

Dès qu'une valeur de distance dépassera cette valeur, on pourra actualiser le diamètre

Q45) $D = 0$ # initialisation du diamètre

for pixel1 in Contour: # parcours de Contour par
élément
for pixel2 in Contour:

if Distance(pixel1, pixel2) > D:

D = Distance(pixel1, pixel2)

print(D) # affiche la valeur du diamètre