

## TP de préparation n°4 Académie de Paris

# Chimie dans la ville : Le ciment

L'ensemble du travail réalisé (réflexion, manipulations faites, résultats expérimentaux, etc.) sera de nouveau consigné dans votre cahier de laboratoire. Ce dernier pourra être utilisé lors du TP concours.

Étudiant en première année d'école d'ingénieur spécialisée dans le BTP, vous effectuez un stage d'immersion en entreprise. Votre choix s'est porté sur une entreprise dédiée à la fabrication du ciment et du béton. Vos missions seront au nombre de trois! Au cours de celles-ci, vous vous familiariserez avec les mécanismes de prise du ciment, les caractéristiques d'un béton cellulaire et la détermination d'un pourcentage massique en calcium, élément fortement présent dans le ciment.



Consulter la fiche de sécurité, lire les phrases de danger (H) et les conseils de prudence (P) avant de commencer à manipuler.

#### Fiche de sécurité :

Nom	Données physico-chimiques	Pictogrammes
Chlorure de calcium hydraté	M = 219 g·mol <sup>-1</sup>	<b>(</b>
Saccharose	M = 342,30 g·mol⁻¹	-
Aluminium	M = 26,98 g·mol <sup>-1</sup>	<b>&amp;</b>
EDTA disodique (Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y)	M = 292,24 g·mol⁻¹	1
Solution tampon	pH = 10	

Attention !!! Éviter le contact du ciment avec la peau et les yeux. Le ciment est un solide pulvérulent, éviter de créer des poussières et de les respirer.

Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire pendant toute la séance. Le port de lentilles de contact est INTERDIT. Le port des gants est laissé à votre appréciation, mais devra être systématiquement justifié.

## 1. La prise du ciment

Pour votre première mission, on vous charge de transporter du béton depuis Paris en direction d'Aix-en-Provence! Seulement, voilà... La route est longue et une fois sur place, les températures un peu plus élevées qu'en région parisienne. Le béton que vous transportez risque donc de durcir avant même qu'il puisse être coulé. Votre chef de projet vous charge donc de trouver une solution pour ralentir ce durcissement.

#### **Document 1: Le clinker**

Le clinker, principal constituant d'un ciment, est obtenu à partir d'un mélange (appelé « cru ») de 80% de calcaire (CaCO<sub>3</sub>) et de 20% d'argile (silicoaluminate). Ces matières premières sont d'un accès facile et par exemple, en France, elles sont présentes partout, sauf en Bretagne et dans le Massif Central. Des correcteurs, minerai de fer qui apporte  $Fe_2O_3$ , bauxite pour  $Al_2O_3$ , calcaire pour CaO, sable pour  $SiO_2$  sont ajoutés pour atteindre la composition souhaitée.

Ces matières premières réagissent principalement à l'état solide vers 1450 °C dans un four rotatif : c'est le phénomène de clinkérisation. Le solide obtenu appelé clinker est refroidi brusquement à l'air puis broyé finement. On ajoute lors du broyage de 3 à 5% de gypse (du sulfate de calcium dihydraté CaSO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O). Le clinker, avant broyage, est peu réactif avec l'eau.

Les principaux constituants du clinker sont : le silicate tricalcique  $Ca_3SiO_5$ , le silicate dicalcique  $Ca_2SiO_4$ , l'aluminate tricalcique  $Ca_3Al_2O_6$  et l'aluminoferrite de calcium  $Ca_2AlFeO_5$ .

J.-L. VIGNES: « Une vie de ciment », Bulletin de l'Union des Physiciens n°780, Vol. 90 – Janvier 1996

#### Document 2 : Principales étapes de la prise du ciment

Le ciment est essentiellement utilisé pour fabriquer le béton : mélange, dans des proportions bien définies, de ciment, de sable, de granulats et d'eau. Le béton forme, après prise, une véritable roche artificielle qui présente l'avantage de pouvoir être moulée à froid.

Le ciment a la particularité de durcir (c'est le phénomène de prise) en présence d'eau. Après durcissement, le ciment hydraté conserve sa résistance et sa stabilité même au contact de l'eau. Les matériaux qui possèdent cette propriété sont appelés liants hydrauliques. La quantité d'eau ajoutée est, pour les bétons courants, de 50% de la masse de ciment.

La prise d'un ciment met en jeu de nombreuses réactions complexes. Toutefois, on peut considérer que la prise s'effectue en trois étapes principales :

- Tout d'abord, une partie des constituants du ciment passe en solution dans l'eau. A ce stade, des réactions solide-liquide sont mises en œuvre. Les particules de ciment réagissent d'abord par leur surface. La vitesse de dissolution, particulièrement pour les silicates de calcium, étant lente mais par contre la précipitation des hydrates formés étant rapide, ceux-ci enrobent les particules non complètement hydratées diminuant du même coup la vitesse d'hydratation. Celle-ci se ralentit sans jamais devenir nulle. On peut ainsi observer sur des ciments vieux de plus d'un siècle, la présence de grains non hydratés à cœur et comprendre que la résistance mécanique d'un ciment continue à augmenter au cours du temps, plusieurs mois ou années après la prise;
- Au contact de l'eau, en solution, les constituants du ciment donnent des composés hydratés, ces réactions sont exothermiques ;
- Les composés hydratés formés sont très peu solubles. Dans le cas des silicates de calcium; il se forme d'abord un silicate de calcium colloïdal qui se transforme ensuite, en s'enrichissant en calcium, en un silicate fibreux qui assure la cohésion du ciment et donne le phénomène de prise. Lors de cette précipitation, les hydrates formés enrobent les granulats et les grains de sable présents dans le béton et assurent ainsi la cohésion du mélange granulaire.

J.-L. VIGNES: « Une vie de ciment », Bulletin de l'Union des Physiciens n°780, Vol. 90 – Janvier 1996

#### Document 3: Réactions d'hydratation

Les silicates de calcium donnent des silicates de calcium hydratés de compositions variables, proches de la formule Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3H<sub>2</sub>O selon les réactions simplifiées suivantes :

$$2 \text{ Ca}_3 \text{SiO}_5 + 6 \text{ H}_2 \text{O} \rightarrow \text{Ca}_3 \text{Si}_2 \text{O}_7$$
,  $3 \text{ H}_2 \text{O} + 3 \text{ Ca}(\text{OH})_2$ 

$$2 \text{ Ca}_2 \text{SiO}_4 + 4 \text{ H}_2 \text{O} \rightarrow \text{Ca}_3 \text{Si}_2 \text{O}_7, 3 \text{ H}_2 \text{O} + 3 \text{ Ca}(\text{OH})_2$$

Le silicate de calcium hydraté est le principal constituant d'un ciment après prise. Il donne au ciment sa résistance mécanique.

L'hydroxyde de calcium ou portlandite donne au ciment, en grande partie, ses propriétés chimiques.

En l'absence de gypse, la dissolution des aluminates de calcium est immédiate. Il en est de même pour la précipitation des aluminates de calcium hydratés. Ces derniers enrobent les grains de silicate de calcium bloquant leur dissolution. Pour éviter cela, on ajoute systématiquement du gypse qui joue un rôle de régulateur de prise. Il empêche la formation immédiate d'aluminate de calcium hydraté en donnant d'abord du trisulfoaluminate de calcium ou ettringite selon la réaction suivante :

$$Ca_3Al_2O_6 + 3 (CaSO_4, 2H_2O) + 26 H_2O \rightarrow Ca_6Al_2O_6, 3 SO_4, 32 H_2O$$

Le trisulfoaluminate de calcium se transforme ensuite en monosulfoaluminate de calcium (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,13H<sub>2</sub>O).

J.-L. VIGNES: « Une vie de ciment », Bulletin de l'Union des Physiciens n°780, Vol. 90 – Janvier 1996

## 1.1 Étude de l'hydratation du ciment

Dans un gobelet en plastique, introduire 20 g de ciment Portland et 30 g de ciment prompt, puis ajouter 25 mL d'eau. Mélangez le tout pour homogénéiser. Placer un thermocouple au sein du ciment et relever la température toutes les minutes. Espacer ensuite les mesures si nécessaire. Représenter la courbe représentant l'évolution de la température du ciment en fonction du temps.

Cahier de laboratoire

Joindre la courbe obtenue et justifier son allure à l'aide des documents ci-dessus.

## 1.2 Étude du rôle de divers adjuvants sur la prise du ciment

Dans un gobelet en plastique, introduire 20 g de ciment Portland et 30 g de ciment prompt, puis ajouter 25 mL d'eau dans laquelle a été dissous :

- Groupe 1 : 1 g de chlorure de calcium hydraté.
- Groupe 2 : 2 g de saccharose.

Mélanger le tout pour homogénéiser. Placer de nouveau un thermocouple au sein du ciment et relever la température toutes les minutes. Espacer ensuite les mesures si nécessaire. Pour les deux expériences, représenter les courbes représentant l'évolution de la température du ciment en fonction du temps et les superposer à la courbe obtenue à la partie 1.1.

## Cahier de laboratoire

Joindre les courbes obtenues. Comparer ces courbes à celle obtenue en l'absence d'adjuvant. Attribuer alors un rôle à chacun d'eux.

En s'aidant des documents fournis et en sachant que le sucre enrobe les grains de ciment anhydre, proposer une interprétation à ces observations.

Proposer une solution pour ralentir le durcissement d'un béton.

#### 2. Le béton cellulaire

À peine de retour d'Aix-en-Provence, on vous charge de la fabrication de béton cellulaire à destination de Lille. L'hiver s'annonce rude dans le Nord cette année et le béton cellulaire s'avère être un excellent isolant thermique! Il est à la fois solide et léger. Léger ?! Difficile à croire pour un béton... Votre curiosité vous pousse à mesurer la masse volumique de ce dernier et à comprendre l'origine de ce résultat.

#### **Document 4: Description**

Ce matériau est un ciment qui présente la particularité d'être très léger. Cette légèreté est liée à l'utilisation de granulats peu denses ou à la présence de pores.

J.-L. VIGNES: « Une vie de ciment », Bulletin de l'Union des Physiciens n°780, Vol. 90 – Janvier 1996

## Document 5: La pâte à gâteau

Certaines réactions sont susceptibles de libérer des gaz. C'est le cas, par exemple, de la levure chimique utilisée pour la fabrication de biscuits et de gâteaux.

Si la levure chimique est de l'hydrogénocarbonate de sodium, comme cela est souvent le cas, dès 60 °C, l'hydrogénocarbonate de sodium libère du dioxyde de carbone qui fait « lever » la pâte selon la réaction :

$$2 \text{ NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Le volume de la pâte augmente alors.

J.-L. VIGNES: « Une vie de ciment », Bulletin de l'Union des Physiciens n°780, Vol. 90 – Janvier 1996

#### 2.1 Fabrication d'un béton cellulaire

Dans un gobelet en plastique, introduire 35 g de ciment Portland, 15 g de ciment prompt et 0,12 g de poudre d'aluminium. Mélanger. Ajouter 25 mL d'eau et mélanger de nouveau le tout pour obtenir une pâte homogène.

Cahier de	Notar les chargestions
laboratoire	Noter les observations.

#### 2.2 Mesure de la masse volumique du béton cellulaire

Prendre un petit bloc de béton cellulaire mis à votre disposition. Proposer un protocole permettant de déterminer la masse volumique de ce béton léger et le décrire dans le cahier de laboratoire. Appeler un encadrant pour le faire valider avant de le mettre en œuvre.

	Proposer un protocole pour la détermination de la masse volumique du béton cellulaire. Indiquer la valeur obtenue et conclure quant à la « légèreté » de ce béton.
a 1 · 1	La réaction qui a lieu avec la poudre d'aluminium est la suivante :
Cahier de laboratoire	2 Al + 10 H <sub>2</sub> O + 2 HO <sup>-</sup> → 2 [Al(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub>
	Quelle propriété chimique du ciment est mise à profit pour l'obtention du béton cellulaire ? En proposant une analogie avec la pâte à gâteau, interpréter la valeur de la masse volumique mesurée.

## 3. Pourcentage en masse de calcium dans un ciment

Comme vous l'avez vu au cours de vos missions précédentes, la composition du ciment peut varier lui conférant ainsi des propriétés différentes. Votre dernier objectif sera de déterminer le pourcentage massique en calcium d'un ciment fabriqué au sein de l'entreprise.

## Document 6 : Matériel et produits

#### Matériel à votre disposition :

- une burette de 25 mL sur support
- une pipette jaugée de 20 mL
- un erlenmeyer de 250 mL
- 2 béchers de 50 mL
- un agitateur magnétique
- un barreau aimanté
- une spatule
- une pipette PASTEUR
- du papier pH

#### Produits à votre disposition :

- une solution S de ciment préparée ainsi :
  - \*Dans un erlenmeyer, on a dissous 1 g de ciment dans de l'acide chlorhydrique à 10%.
  - \* La solution obtenue a été filtrée, le résidu blanc est de la silice.
  - \*La solution filtrée a été transvasée dans une fiole de 1 L.
  - \* On a ajusté jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- une solution tampon pH = 10
- une solution d'EDTA disodique de concentration molaire : c = 2,00 · 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup>
- un indicateur coloré : le Noir Ériochrome T (NET)

Prélever 20 mL de solution S. En vous aidant du matériel et des produits à votre disposition, proposer un protocole permettant de déterminer le pourcentage en masse des ions calcium et le décrire dans le cahier de laboratoire. Appeler un encadrant pour le faire valider avant de le mettre en œuvre.

Cahier de	Proposer un protocole pour ce dosage.
laboratoire	Déterminer le pourcentage en masse de calcium dans le ciment étudié.