

Le ciment

1. Fabrication du ciment

2. Emissions de dioxyde de carbone

3. Exemples d'exploitations pédagogiques

1. Fabrication du ciment

Le ciment est obtenu à partir du **calcaire** (CaCO_3) et de l'**argile** (constitué de silicates en général d'aluminium : SiO_2 et Al_2O_3) chauffés à très haute température.

La combinaison du calcaire et de l'argile s'effectue à 1450°C , elle donne le **clinker**, composant principal du ciment.

La production de ciment consomme de l'énergie puisqu'elle repose sur la cuisson à très haute température de 2 matières premières : calcaire et argile.

La production d'une tonne de clinker consomme en moyenne 100kg de combustible.

Depuis 1990 pour optimiser les besoins énergétiques l'industrie cimentière française remplace une partie des combustibles fossiles (charbon, coke de charbon, fuel lourd..) par des combustibles de substitution. Aujourd'hui plus d'un tiers de l'énergie calorifique utilisée pour la fabrication du ciment provient de la combustion de déchets ce qui permet d'économiser 500 000 tonnes équivalent pétrole chaque année.

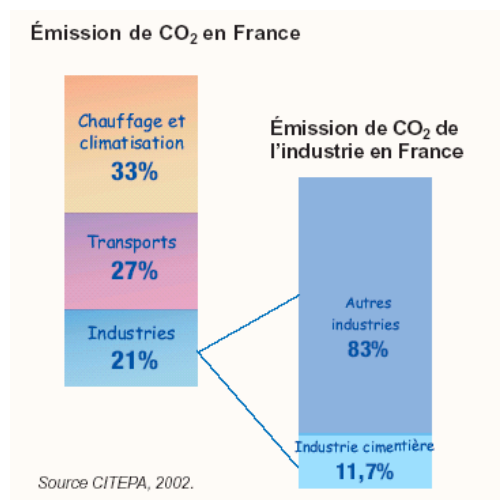
http://www.infociments.fr/INFOCIM/M1/M1_1_1.html

2. Emissions de CO_2

Le CO_2 produit par la production de ciment a deux origines :

- les combustibles utilisés pour cuire les matières premières (argile et calcaire)
- la décomposition du calcaire sous l'effet de la chaleur en oxyde de calcium ou chaux (CaO) et en dioxyde de carbone.

Plus de 60% des émissions de CO_2 produit lors de la fabrication du ciment provient de cette « **décarbonatation** » :

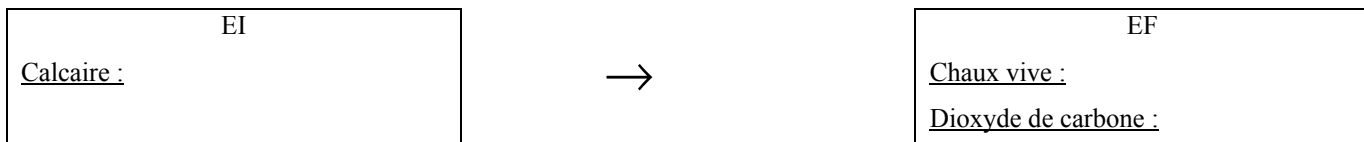


3. Exploitations possibles

➤ Exercice niveau 2nde

Dans l'industrie lors de la fabrication du ciment, la calcination du calcaire CaCO_3 , produit du dioxyde de carbone et de la chaux vive CaO .

1. Compléter le schéma ci-dessous symbolisant la transformation chimique du calcaire en indiquant les formules chimiques du réactif et des produits



2. Ecrire l'équation chimique de cette réaction.

3. Choisir parmi les trois propositions suivantes, celle qui permet de mettre en évidence le dioxyde de carbone :

- gaz qui rallume les braises
- gaz qui trouble l'eau de chaux
- gaz qui détone en présence d'une allumette enflammée

4. Un sac de ciment contient 22,5 kg de chaux vive.

- a) Déterminer la masse molaire de la chaux vive CaO
- b) Calculer le nombre de moles de chaux vive contenues dans le sac de ciment

5. Construire le tableau d'avancement relatif à la réaction de calcination du calcaire

6. A partir de ce tableau

- a) Déterminer la quantité de matière de dioxyde de carbone libéré lors de la fabrication de $4,0 \cdot 10^2$ mol de CaO
- b) Montrer que dans les conditions normales de température et de pression le volume de dioxyde de carbone libéré est égal à $8,95\text{m}^3$

Données : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g/mol}$

➤ Exercice niveau 1S

La production de ciment consomme de l'énergie puisqu'elle repose sur la cuisson à très haute température de 2 matières premières : calcaire et argile. Cette énergie peut-être apportée par la réaction de combustion du méthane.

1. Ecrire l'équation chimique correspondant à la combustion complète du méthane en considérant que tous les réactifs et produits sont pris à l'état gazeux.

2. Ecrire les formules développées des molécules des réactifs et des produits

3. À partir énergies de liaison déterminer la chaleur de réaction correspondant à l'équation de la question 1.

4. Sachant que la production d'une tonne de clinker (composant de base du ciment) consomme en moyenne 100kg de combustible.

- a) Déterminer l'énergie libérée lors de la combustion de 100kg de méthane
- b) Quel est le volume de dioxyde de carbone pris dans les conditions normales de température et de pression dégagé lors de cette combustion ?

On donne : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g/mol}$

Energie moyenne de liaison à 25°C :

Liaison A-B	C-H	O-H	C=O dans CO_2	O=O
Energie A-B ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	410	460	795	494

➤ Expériences de spécialité : propriétés chimiques du ciment hydraté

Lors de sa mise en œuvre dans la fabrication du béton, le ciment a la particularité de durcir en présence d'eau (phénomène de prise). L'hydratation lente des silicates de calcium produit de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 qui confère au ciment des propriétés basiques intéressantes.

L'ordre de grandeur du pH d'un ciment hydraté est donné par le pH d'une solution saturée en $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$

1. Détermination expérimentale de la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium (K_S) :

On appelle produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution de Ca(OH)_2 .

- Ecrire l'équation chimique de la réaction de dissociation de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ dans l'eau.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette transformation
- Expérience : Ajouter goutte à goutte (à l'aide d'une burette graduée) une solution de soude de concentration $c = 1 \text{ mol/L}$ à une solution de chlorure de calcium de concentration $c' = 1,0 \text{ mol/L}$ jusqu'à l'obtention d'un précipité d'hydroxyde de calcium.

Mesurer le pH de la solution saturée d'hydroxyde de calcium.

En déduire la valeur de K_S et comparer avec la valeur théorique

On donne : $\text{p}K_S \text{ Ca(OH)}_2 = 5,2$

Résultat expérimental :

- $c' = 1,0 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 11,4$

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 = 1,0 \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-11,4}} \right)^2 = 6,3 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \text{p}K_S = -\log K_S = 5,2$$

2. La propriété basique du ciment : le rend moins sensible aux attaques acides mais cette propriété peut-être mise à profit pour éliminer par dissolution dans l'acide chlorhydrique d'un excès de ciment restant après la réalisation d'un ouvrage.

A partir de l'expression de K_S donnée dans la question 1.b. justifier le fait que l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique favorise la dissolution de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ en milieu acide

Vérification expérimentale : ajouter progressivement une solution d'acide chlorhydrique à la solution saturée d'hydroxyde de calcium obtenue précédemment et observer la redissolution du précipité

3. Le béton armé

Le caractère fortement basique du ciment offre la possibilité d'y inclure du fer pour former du béton armé permettant d'édifier des structures plus solides.

Etudier l'action de deux solutions aqueuses de pH différent sur le fer :

- solution 1 : solution neutre
- solution 2 : solution basique

Expérience :

Introduire dans 2 tubes à essais de la poudre de fer + quelques mL d'eau distillée (tube N°1) ou quelques mL d'une solution de soude de concentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ (tube N°2).

Ajouter dans chaque tube 1 mL d'une solution de thiocyanate de potassium.

Les tubes devront être préparés minimum 24H à l'avance.

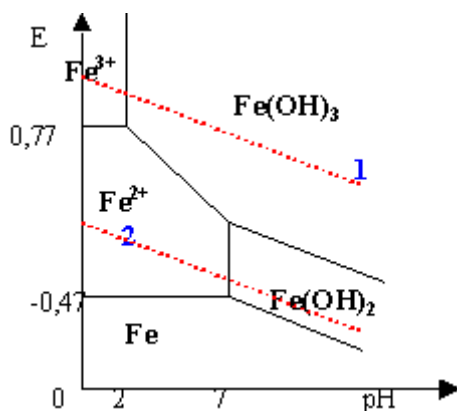
Observation : une coloration rouge apparaît au niveau de la poudre de fer dans le tube N°1, ce qui met en évidence la présence d'ions fer III, il y a eu oxydation de la poudre de fer.

Aucune coloration n'est visible dans le tube N°2

Ecrire les équations chimiques des réactions observées

On donne : couples oxydant réducteur $O_2(g) / H_2O(l)$; $H_2O(l) / H_2(g)$; $H^+(aq) / H_2(aq)$; $Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$; $Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$

Diagramme potentiel-pH du fer :



(1) oxydation de l'eau : couple : O_2 / H_2O

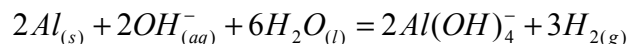
demi-équation électronique : $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$

(2) réduction de l'eau : couple : H_2O / H_2 ou H^+ / H_2 en milieu acide

demi-équation électronique : $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$ ou $2H^+ + 2e^- = H_2$ en milieu acide

4. Le béton cellulaire

Le pH élevé du ciment peut-être aussi exploité pour réaliser une réaction chimique lors de l'ajout d'aluminium au ciment :



La réaction libère du dihydrogène gazeux à l'intérieur du ciment qui devient poreux. Avec ce procédé on prépare des bétons cellulaires beaucoup plus légers que les bétons usuels pouvant même flotter à la surface de l'eau.

Expériences :

Action d'une solution de soude de concentration voisine de 1 mol/ sur de la poudre d'aluminium :

On peut au cours de cette réaction mettre en évidence la formation de dihydrogène ; on observe l'apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$.

Attention : cette réaction doit être testée au préalable avant de la réaliser avec les élèves car le dégagement de dihydroène peut être assez important

Mise en évidence de la formation du précipité $Al(OH)_3$ puis du complexe $Al(OH)_4^-$ par action d'une solution de soude sur une solution de chlorure d'aluminium :

Ajouter goutte à goutte une solution d'hydroxyde de sodium de concentration voisine de 1 mol/L à une solution contenant des ions aluminium de concentration $c' = 0,10\text{mol/L}$. Observer la formation du précipité d'hydroxyde d'aluminium puis la redissolution de ce précipité correspondant à la formation de l'ion aluminate $Al(OH)_4^-$.

On peut au cours de cette expérience déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (K_s) et la constante de formation du complexe $Al(OH)_4^-$ (K') et comparer les valeurs obtenues avec les valeurs théoriques.

$$K_s (Al(OH)_3) = 10^{-32}$$

$$K' (Al(OH)_4^-) = 10^2$$

Résultats expérimentaux : à partir d'une solution de sulfate d'aluminium de concentration $c' = 0,10$ mol/L, le pH de précipitation de $Al(OH)_3$ (obtenu dès la première goutte de solution de soude versée) est égal à 3,6 ; la redissolution totale du précipité est obtenue pour un pH = 10,0

$$K_s = [Al^{3+}] \times [HO^-]^3 = 0,20 \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-3,6}} \right)^3 = 1,2 \cdot 10^{-32}$$

$$K' = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]} = \frac{0,20}{\frac{10^{-14}}{10^{-10}}} = 2,0 \cdot 10^3$$