Exercice 1 :

1/ Citer trois facteurs favorisant l'absence de la cristallisation pour un verre.
2/ Dans la structure cristalline du quartz (SiO_2 : constituant du sable), chaque atome de silicium est lié avec 4 atomes d'oxygène selon un motif périodique. Comment le verre peut-il être amorphe, alors qu'il est obtenu à partir de sable qui est cristallin ?
3/ Quelle est la propriété principale du verre « Pyrex » ? Quel oxyde est responsable de cette propriété ?
4/ Pourquoi fait-on subir une « trempe » au verre fondu une fois qu'il a adopté la forme souhaité lors de la fabrication d'un objet ?
5/ Les céramiques sont les matériaux les plus réfractaires qui existent ; ils restent solides jusqu'à des températures bien supérieures à 1400 °C, alors que les verres se ramollissent, que les métaux fondent et que les matières plastiques organiques ou le bois brûlent à des températures inférieures.
Pourquoi les céramiques ne peuvent-elles être mises en forme par moulage comme les métaux ?
6/ Proposer une explication au fait que verres et céramiques sont des matériaux inoxydables, au sens où ils ne réagissent pas avec le dioxygène de l'air.

Exercice 2 :

Une masse en argile est produite en mélangeant 120 Kg de $CaO.SiO_2$ avec 60 Kg de kaolinite (Al_2O_3. $2SiO_2$. $2H_2O$). Le mélange est séché puis cuit à une température de 1300°C jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.
1/ Déterminer la composition de la céramique après cuisson.
2/ Représenter cette composition dans un diagramme ternaire.

Données : Masses molaires (g/mol) : O=16, Si=28, H=1, Ca=40, Al=27

Exercice 3:

Un verre de silice sodocalcique contient 10% en moles de Na_2O et 5% en moles de CaO. Calculer :
1/ le rapport molaire O/Si.
2/ la composition massique de ce verre.
3/ Quelle remarque peut-on faire sur cette composition.
4/ quelle masse d'oxyde de baryum (BaO) faut-il ajouter à 1000 g de silice SiO_2, pour que le rapport molaire O/Si soit égal à 2.5.

Données : Masses molaires (g/mol) : O=16, Si=28, Ba=137, Na=23, Ca=40

Exercice 4:

On ajoute de la soude, sous forme de carbonate de sodium (Na_2CO_3), et de la chaux, sous forme de carbonate de calcium ($CaCO_3$), à une préparation destinée à la fabrication de verre. Pendant la cuisson, ces deux produits se décomposent et donnent du dioxyde de carbone (CO_2), avec production de soude et de chaux. Calculer la masse de carbonate de sodium et de carbonate de calcium qu'il faut ajouter à 100 Kg de quartz (SiO_2) pour obtenir un verre dont la composition est la suivante : 75%m de SiO_2, 15%m de Na_2O et 10%m de CaO.

Exercice 5 :

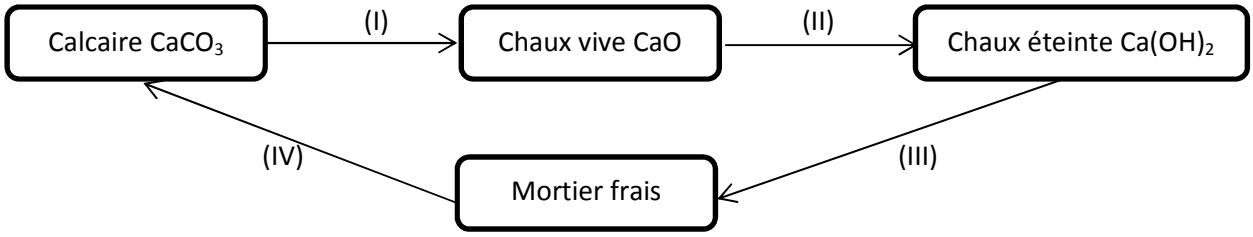
Le calcaire ($CaCO_3$) est une roche sédimentaire qui constitue la principale matière pour la fabrication du ciment.
La chaux vive est obtenue par décarbonatation du carbonate de calcium suivant la réaction suivante :

$$CaCO_3\ (s) = CO_2\ (g) + CaO\ (s)$$

C'est une réaction théoriquement totale qui se fait sous l'effet de la chaleur
La chaux éteinte ou hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) est obtenue par extinction de la chaux vive suivant la réaction suivante :

$$CaO\ (s) + H_2O\ (l) = Ca(OH)_2\ (s)$$

1/ pour 100 g de calcaire au départ dans le four, on obtient seulement 56 g de chaux vive à l'issu de la calcination. Donner une explication de cette valeur.
2/ calculer la quantité d'eau nécessaire à l'extinction.
3/ le cycle de la chaux se traduit par le schéma suivant :



Ecrire les équations chimiques se produisant lors de chacune des quatre étapes I, II, III, IV.
4/Quel nom donne-t-on à chacune de ces étapes ?

Données : Masses molaires en g/mol : O=16, C=12, H=1, Ca=40.1

Exercice 6 :

Les calculs théoriques à partir des analyses chimiques réalisées sur un site permettent de savoir s'il est théoriquement possible de fabriquer du ciment à partir des roches échantillonnées, ainsi que d'évaluer les classes des ciments obtenus.

On dispose de ressources en calcaire (x) et en argiles (y) et la composition finale du clinker; les analyses chimiques sont les suivantes :

	Ressources (x) calcaire	Ressources (y) Argile	Clinker
SiO_2	4.40	49.85	21.52
Al_2O_3	0.90	15.78	6.10
Fe_2O_3	0.39	10.05	3.66
CaO	51.24	3.39	66.15
MgO	1.83	2.49	3.10
Na_2O	0.30	0.63	0.57
SO_3	0.01	1.00	0.31
Chaux libre	0.01	0.05	0.03
Pertes au feu (PAF)	41.84	17.04	
Total	100.92	100.28	
FSC= Facteur de saturation	3.77	0.04	
MS=Module silicique	3.41	1.92	
MAF=Module Alumino ferrique	2.30	1.57	

Sachant qu'un mélange cru qui est destiné à la fabrication d'un ciment Portland doit impérativement présenter un FSC entre 0.94 et 0.98 et se conformer aux limites fixées pour les modules silicique et alumino-ferrique.
1/ Si on fixe le FSC à 0.96, trouver la proportion du calcaire (x) et de l'argile (y).
2/ Quelle est la composition finale du cru ?
3/ la composition théorique du clinker est donnée par les formules de Bogue. Calculer à partir de la composition chimique du clinker le pourcentage des quatre phases minérales C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF

Série 2

Ex 1 :

1) L'absence de la cristallisation pour un verre est favorisée par trois facteurs :
   - Une viscosité suffisante (à Tg la viscosité atteint environ 10^{13} Poise).
   - Une vitesse de refroidissement importante (la trempe)
   - L'absence de germes de nucléation.

2) Ceci est dû à la surfusion : En chauffant et en refroidissant rapidement le quartz qui compose le sable, on peut l'amener à rester dans un état liquide sans que la transition vers le cristal ne se fasse
   $\Rightarrow$ Le verre est un liquide en surfusion.

3) Le verre Pyrex résiste au chocs thermiques, c'est-à-dire aux variations brutales de température. Cette qualité s'explique par sa faible dilatation lorsque la température augmente (faible coefficient de dilatation thermique).
   L'oxyde qui est responsable de cette propriété est l'oxyde de Bore B_2O_3.

4) Le but est de figer à la fois une forme et une structure microscopique. La silice peut être mise en forme une fois fondue, mais si on la laisse refroidir doucement, elle retrouve la forme cristalline et donc l'aspect du sable. En la refroidissant brutalement, les cristaux n'ont pas le temps de se former et le solide obtenu conserve la structure microscopique d'un liquide, en plus d'être transparent.

5) Pour pouvoir mouler les céramiques, il faut trouver un moule formé d'un matériau encore plus réfractaire. Or ce materiau n'existe pas encore. (2)

6) Les verres et les céramiques sont formés principalement d'oxydes, donc on a pas un métal à l'état natif qui peut subir une oxydation

EX2 :

1) Après le séchage et la cuisson, on aura comme composé finaux : CaO, SiO_2, Al_2O_3

$$\left.\begin{aligned} \%CaO &= \frac{m_{CaO}}{m_T} \times 100 \\ \%SiO_2(\text{Total}) &= \frac{m_{SiO_2}}{m_T} \times 100 \\ \%Al_2O_3 &= \frac{m_{Al_2O_3}}{m_T} \times 100 \end{aligned}\right\} \text{ce qui est demandé ?}$$

Avant la cuisson :

$$m_{CaO} = m_{(CaO,SiO_2)} \longrightarrow m_{CaO} = \frac{M_{CaO}}{M_{(CaO,SiO_2)}} \times m_{(CaO,SiO_2)}$$

$$\longrightarrow m_{CaO} = \frac{56}{56+60} \times 120 = 58\,kg.$$

$$m_{SiO_2} = \frac{M_{SiO_2}}{M_{CaO,SiO_2}} \times 120 = \frac{60}{56+60} \times 120 = 62{,}07\,kg.$$

$$m_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{Al_2O_3} + 2M_{SiO_2} + 2M_{H_2O}} \times 60 = \frac{102}{102+120+36} \times 60 = 23{,}72\,kg$$

$$m_{SiO_2} = \frac{2\,M_{SiO_2}}{M_T} \times 60 = \frac{120}{258} \times 60 = 27{,}9\,kg$$

$$m_{H_2O} = \frac{2 \times 18}{258} \times 60 = 8{,}37\,kg.$$

⇒ la masse totale de l'argile :

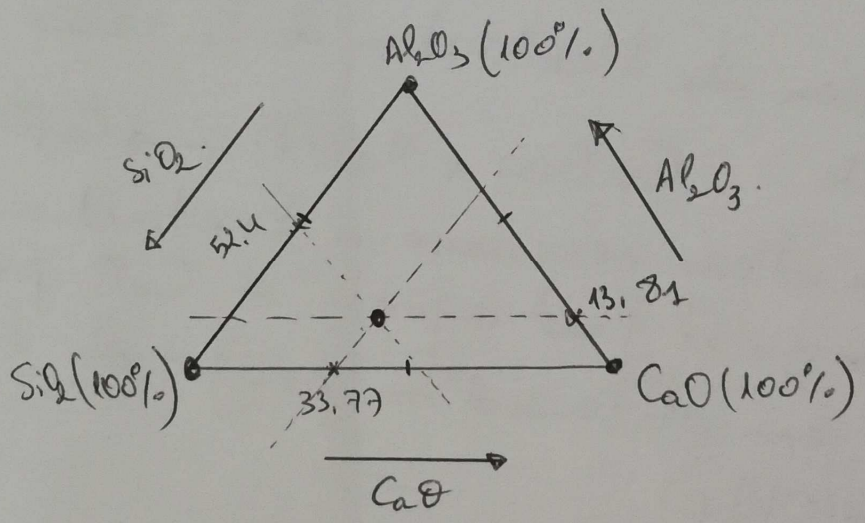
$$m_T = m_{CaO} + m_{SiO_2} + m_{Al_2O_3} + m_{H_2O}$$
$$= 58 + 62,07 + 23,72 + 27,9 + 8,37$$
$$= 180,06 \text{ kg}.$$

Après la cuisson, l'eau s'evappore :

$$\Rightarrow m_T(\text{Après Cuisson}) = 180,06 - 8,37 = 171,7 \text{ kg}.$$

$$\begin{cases} \%\,CaO = \dfrac{58}{171,7} \times 100 = 33,77\,\% \\ \%\,Al_2O_3 = \dfrac{23,72}{171,7} \times 100 = 13,81\,\% \\ \%\,SiO_2 = \dfrac{89,97}{171,7} \times 100 = 52,40\,\% \end{cases}$$

2)



Exercice 3 :

1) Un verre de silice sodocalcique → un mélange de $SiO_2 + Na_2O + CaO$

100 moles du mélange
- 85 moles de SiO_2.
- 10 moles de Na_2O.
- 5 moles de CaO.

- 85 moles SiO_2 → 85 moles de Si ; 85 x 2 moles de O : 170 moles
- 10 moles Na_2O → 10 moles de O. ; 20 moles de Na.
- 5 moles de CaO → 5 moles de O ; 5 moles de Ca

⇒ nbre totales de moles d'O : 170 + 10 + 5 = 185

" " " de Si : 85

→ le rapport $O/Si = \frac{185}{85} = 2,18$.

2) composition massique du verre : $m = n \cdot M$

$85 \times (60) = 5100$ g de SiO_2.
$10 \times (62) = 620$ g de Na_2O.
$5 \times (56) = 280$ g de CaO.

} 5100 + 620 + 280 = 6000 g

6000 g → 100
5100 → x = 85% SiO_2 = $\frac{5100}{6000} \times 100$

y = 10,3% Na_2O
z = 4,6% CaO

5

3) La composition en masse et très proche de la composition en mole. Ceci est dû au fait que les masse molaire des trois oxydes sont très voisines.

4) $m(BaO) + 1000\,g\,(SiO_2) \longrightarrow O/Si = 2,5$

$\downarrow$ $\qquad\qquad$ $\downarrow$

$m(BaO) \times M(BaO)$ $\qquad$ $n(SiO_2) = \frac{1000}{60}$

$\downarrow$ $\qquad\qquad$ $\downarrow$

$n(BaO) = n(O)$ $\qquad$ $n_O = 2 \times n(SiO_2) = 2 \times \frac{1000}{60}$

$\longrightarrow n_T(O) = \frac{2 \times 1000}{60} + \frac{m(BaO)}{M(BaO)}$ et $n_T(Si) = \frac{1000}{60}$

$\Rightarrow \frac{O}{Si} = 2,5 = \frac{60}{1000}\left(\frac{2 \times 1000}{60} + \frac{m(BaO)}{M_{BaO}}\right)$

$\rightarrow m_{BaO} = \left(\frac{1000 \times 153}{60}\right)(2,5 - 2)$

$= \boxed{1275\,g}$

Exercice 4 :

6

Na_2O : soude solvay $\rightarrow M(Na_2O) = 62\ g/mol$

CaO : chaux $\rightarrow M(CaO) = 56\ g/mol$

SiO_2 : quartz $\rightarrow M(SiO_2) = 60\ g/mol$

Na_2CO_3 : Carbonate de sodium $\rightarrow M = 106\ g/mol$

$CaCO_3$: " " calcium $\rightarrow M = 100\ g/mol$

$$\left(\underset{\substack{\downarrow \\ \text{source de} \\ Na_2O}}{Na_2CO_3} + \underset{\substack{\downarrow \\ \text{source de} \\ CaO}}{CaCO_3}\right) + 100\ Kg\ SiO_2 \rightarrow \begin{cases} 75\%\ m\ SiO_2 \\ 15\%\ m\ Na_2O \\ 10\%\ m\ CaO \end{cases}$$

Verre

$$\rightarrow Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{Cuisson}} \overset{\uparrow}{CO_2} + Na_2O$$

$$\rightarrow CaCO_3 \xrightarrow{\text{Cuisson}} \overset{\uparrow}{CO_2} + CaO$$

$$\%M(Na_2O) = \frac{m_{Na_2O}}{m_{Na_2O} + m_{SiO_2} + m_{CaO}} \times 100 \quad (1)$$

$$\%M(CaO) = \frac{m_{CaO}}{m_{Na_2O} + m_{SiO_2} + m_{CaO}} \times 100 \quad (2)$$

$$\%M(SiO_2) = \frac{m_{SiO_2}}{m_{Na_2O} + m_{SiO_2} + m_{CaO}} \times 100 \quad (3)$$

$$\frac{(1)}{(3)} \rightarrow \frac{\%M(Na_2O)}{\%M(SiO_2)} = \frac{m_{Na_2O}}{m_{SiO_2}} \rightarrow m_{Na_2O} = m_{SiO_2} \times \frac{\%M(Na_2O)}{\%M(SiO_2)}$$

$$\rightarrow m_{Na_2O} = 100 \times \frac{\cancel{62}\ 15}{\cancel{60}\ 75} = \boxed{20\ Kg}$$

idem : $\frac{(2)}{(3)} \rightarrow m_{CaO} = 100 \times \frac{10}{75} = \boxed{13{,}33\ kg}$

D'après les réx de cuisson :

7

- $n(Na_2CO_3) = n(Na_2O) \Rightarrow m(Na_2CO_3) = m(Na_2O) \times \frac{M(Na_2O)}{M(Na_2CO_3)}$

$\rightarrow m(Na_2CO_3) = 20 \times \frac{62}{106} = 20 \times \frac{106}{62} = \boxed{34{,}20\ kg}$

- $n(CaCO_3) = n(CaO) \rightarrow m(CaCO_3) = m_{CaO} \times \frac{M(CaCO_3)}{M(CaO)}$

$\rightarrow m(CaCO_3) = 13{,}33 \times \frac{100}{56} = \boxed{23{,}8\ kg}$

Ex 5 :

1) $CaCO_3(s) \longrightarrow CO_2(g) + CaO(s)$

c'est une reaction totale :

$$n_{CaO} = n_{CaCO_3} \Rightarrow \frac{m_{CaO}}{M_{CaO}} = \frac{m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}}$$

$$\rightarrow m_{CaO} = m_{CaCO_3} \times \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}}$$

$$= 100 \times \frac{56}{100}$$

⇒ La masse de la chaux vive ne represente que 56% de la masse du calcaire au départ.

⇒ Il y a une perte de masse de l'ordre de 44% au cours de la calcination dû au dégagement de CO_2.

2) La réaction de l'extinction de la chaux vive (CaO) est la suivante : $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$

La quantité d'eau nécessaire à l'extinction est la quantité ~~ne~~ qu'il faut ajouté à CaO pour qu'il disparaît complètement au profit de la chaux éteite $Ca(OH)_2(s)$.

⇒ Il faut que $n(CaO) = n_{H_2O}$

$$\Rightarrow m_{H_2O} = m(CaO) \times \frac{18}{56}$$

Pour 100g de CaO au départ, on doit ajouté une masse d'eau : $m_{H_2O} = 100 \times \frac{18}{56} = 32,14\ g$

3) Etape (I) : $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$.

Etape (II) : $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$.

Etape (III) : $Ca(OH)_2(s)$ + granulat (sable) $\longrightarrow$ mortier frais

Etape (IV) : $Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$

4) I) synthèse de la chaux vive par décarbonatation du calcaire.

II) Hydratation de la chaux vive pour former la chaux éteinte : extinction de la chaux.

IV) carbonatation.

Exercice 6

(10)

Le cimentier dispose d'une série d'équations permettant d'évaluer et d'ajuster son mélange lorsqu'il s'agit de la matière première ou du mélange cru. À partir d'une analyse chimique classique on peut calculer différents paramètres :

- Module silicique $= \dfrac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$ 1,9 – 3,2
- " Alumino-ferrique : $\dfrac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$ 1,5 – 2,5
- Facteur de saturation en chaux : $\dfrac{\%CaO}{2{,}8\cdot\%SiO_2 + 1{,}18\cdot\%Al_2O_3 + 0{,}6\cdot\%Fe_2O_3}$

0,94 – 0,98

1) Si on fixe le FSC à 0,96 :

$$0{,}96 = \frac{(51{,}24 \times x) + (3{,}39 \times y)}{[2{,}8(4{,}4 \times x + 49{,}85 \times y)] + [1{,}1(0{,}9 \times x + 15{,}78y)] + [0{,}6(0{,}39x + 10{,}05y)]}$$

$$= \frac{51{,}24x + 3{,}39y}{12{,}32x + 139{,}58y + 0{,}99x + 17{,}358y + 0{,}234x + 6{,}03y}$$

$$= \frac{51{,}24x + 3{,}39y}{13{,}544x + 162{,}968y}$$

$$13{,}5x + 156{,}45y = 51{,}24x + 3{,}39y.$$

$$\begin{cases} 38{,}24x - 153{,}06y = 0 \\ x + y = 100 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} 38{,}24(100-y) - 153{,}06y = 0 \\ \Rightarrow 3824 - 191{,}3y = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow y = 19{,}9895\,\% \longrightarrow x = 80{,}0104\,\%$$

PAF : une perte de masse du fait du départ des espèces volatiles. (= masse avant calcination − masse après)

2) Composition finale du Cru :

11

$$\% SiO_2 = \frac{4,4 \times 80,01 + 49,85 \times 19,99}{100}$$

$$= \frac{352,044 + 996,5015}{100} = \boxed{13,48}$$

$$\% Al_2O_3 = \frac{0,90 \times 80,01 + 15,78 \times 19,99}{100} =$$

$$= \frac{72,009 + \cancel{3054,0722}\ 315,4422}{100} = \cancel{31,146}\ \boxed{3,87}$$

$$\% Fe_2O_3 = \frac{0,39 \times 80,01 + 10,05 \times 19,99}{100}$$

$$= \frac{31,2039 + 200,8995}{100} = \boxed{2,32}$$

$$\% CaO = \frac{51,24 \times 80,01 + 3,39 \times 19,99}{100}$$

$$= \frac{4099,7124 + 67,7661}{100} = \boxed{41,67}$$

$$\% MgO = \frac{1,83 \times 80,01 + 2,49 \times 19,99}{100}$$

$$= \frac{146,4183 + 49,7751}{100} = \boxed{1,96}$$

$$\% Na_2O = \frac{0,30 \times 80,01 + 0,63 \times 19,99}{100} = \frac{24,003 + 12,5937}{100} = \boxed{0,36}$$

$$\% SO_3 = \frac{0,01 \times 80,01 + 1 \times 19,99}{100} = \boxed{0,2}$$

$$\% Cl = \frac{0,01 \times 80,01 + 0,05 \times 19,99}{100} = \frac{0,8001 + 0,9995}{100} = \boxed{0,018}$$

$$\% PAF = \frac{41,84 \times 80,01 + 17,04 \times 19,99}{100} = \frac{3347,6184 + 340,6296}{100}$$

$$= \boxed{36,88}$$

3) Formules de Bogue :

12

$$\% C_3S = (4{,}071 \times \% CaO) - (7{,}6 \times \% SiO_2) - (6{,}718 \times \% Al_2O_3) - (1{,}430 \times \% Fe_2O_3)$$

$$= (4{,}071 \times 66{,}15) - (7{,}6 \times 21{,}52) - (6{,}718 \times 6{,}10) - (1{,}43 \times 3{,}66)$$

$$= 269{,}2966 - 163{,}552 - 40{,}9798 - 5{,}2338$$

$$= \boxed{59{,}531}$$

$$\% C_2S = (2{,}867 \times \% SiO_2) - (0{,}7544 \times \% C_3S)$$

$$= (2{,}867 \times 21{,}52) - (0{,}7544 \times 59{,}531)$$

$$= 61{,}6978 - 44{,}9101$$

$$= \boxed{16{,}787}$$

$$\% C_3A = (2{,}65 \times \% Al_2O_3) - (1{,}692 \times \% Fe_2O_3)$$

$$= (2{,}65 \times 6{,}10) - (1{,}692 \times 3{,}66)$$

$$= 16{,}165 - 6{,}1927 = \boxed{9{,}972}$$

$$\% C_4AF = 3{,}043 \times \% Fe_2O_3 = 3{,}043 \times 3{,}66 = \boxed{11{,}137}$$