

Quelques matériaux utilisés dans le génie civil

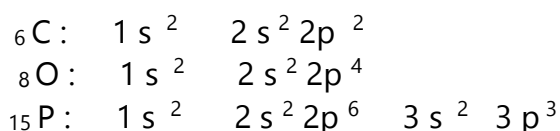
Corrigé proposé par M-AAZIZI-CPGE-Béni-Mellal Email (aazizi.3000@gmail.com)

1-Etude structurale

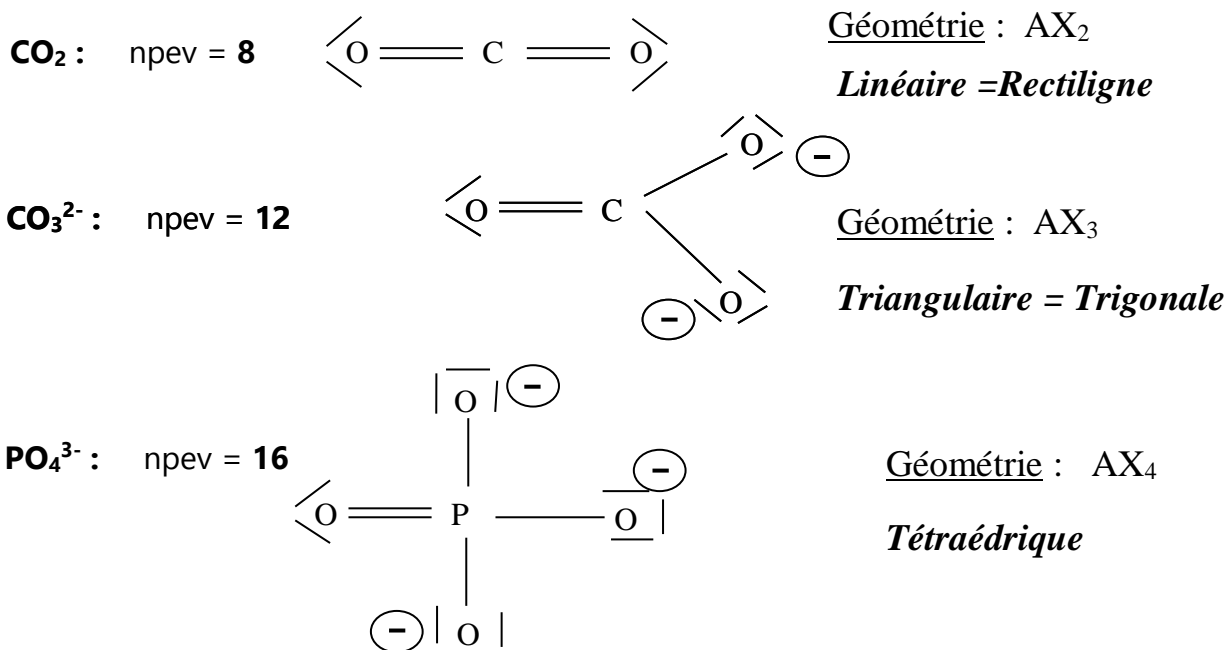
111- Principe de PAULI (1925) : Dans un même atome, deux électrons ne peuvent pas avoir les 4 nombres quantiques identiques (deux à deux). Enoncé par le physicien autrichien WOLFGANG PAULI qui s'est généralisé aux fermions (particule de spin demi-entier) : électron, neutrino, quarks, protons, neutrons et les noyaux ^{13}C).

Règle de KLECHKOWSKI (1962) : Dans un atome polyélectronique ou anion monoatomique, le remplissage des orbitales atomiques se fait dans l'ordre $(n+l)$ croissant. Deux orbitales à même $(n+l)$ se remplissent dans l'ordre n croissant. Démonstré par l'agrochimiste soviétique Vsevolod Mavrikievich KLECHKOWSKI

112- Structures électroniques :



113- Structure de Lewis (1904) et géométrie VSEPR (ou de Gillespie- 1957) :



114- Structure électronique du calcium : ${}_{20}\text{Ca} : 1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 3p^6 \quad 4s^2$

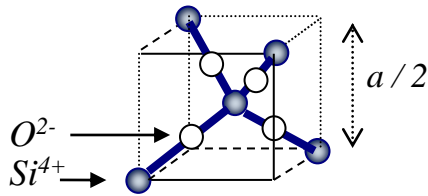
Les alcalino-terreux : Béryllium (**Be**) ; Magnésium (**Mg**) ; Strontium (**Sr**) ; Baryum (**Ba**) ; Radium (**Ra**) // Eléments blancs argentés, brillants et électropositifs.

121- Structure électronique du Silicium : ${}_{14}\text{Si} : 1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^2$.

A couche de valence analogue à celle du carbone ($n s^2 n p^2$), le silicium appartient, illico, à la même famille que le carbone (familles des **cristallogènes**).

l'électronégativité augmentant dans une même famille pour $Z \downarrow$, d'où **EN(C) > EN(Si)**

122- Petit cube occupé par un Si^{4+} au centre



Géométrie observée :

Tétraédrique

123- Nombre d'ions : $Z(\text{O}^{2-}) = 4 \times 4 = 16$; $Z(\text{Si}^{4+}) = 8/8 + 6/2 + 4 = 8$

Soit 8 SiO_2 par maille d'où la formule chimique des silicates : **SiO_2**

2- Calcination du calcaire

21-



Par la loi de HESS on a :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) &= \sum \nu_k \Delta_r H_k^\circ = \Delta_r H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_r H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_r H^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= 177,4 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \text{RX endothermique} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^\circ(298\text{K}) &= \sum \nu_k S_k^\circ = S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= 158,9 \approx 159 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; \text{RX s'accompagnant d'augmentation du désordre.} \end{aligned}$$

22- $\Delta_r G_1^\circ(298\text{K}) = \Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) - 298. \Delta_r S_1^\circ(298\text{K}) = 130,047 \dots \approx 130 \text{ kJ.mol}^{-1}$

soit $K^\circ = \exp(-\Delta_r G_1^\circ/RT) = 1,59.10^{-23} \ll 1$. La RX est impossible.

23- On utilise les lois de KIRCHHOFF intégrales :

$$\Delta_r H_1^\circ(T_0') = \Delta_r H_1^\circ(T_0 = 298\text{K}) + \Delta_r C_p^\circ. (T_0' - T_0)$$

$$\Delta_r H_1^\circ(T_1) = \Delta_r H_1^\circ(T_0 = 298\text{K}) + \Delta_r C_p^\circ. (T_1 - T_0)$$

$$\text{où } \Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_k C_{p_k}^\circ = C_p^\circ(\text{CaO}) + C_p^\circ(\text{CO}_2) - C_p^\circ(\text{CaCO}_3) = -2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Soit : } \Delta_r H_1^\circ(T_0') = 177,596 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r H_1^\circ(T_1) = 175,596 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'où :

$$\varepsilon = 100 \frac{\Delta_r H_1^\circ(T_1) - \Delta_r H_1^\circ(T_0')}{\Delta_r H_1^\circ(T_0')} = 100 \left(\frac{\Delta_r H_1^\circ(T_1)}{\Delta_r H_1^\circ(T_0')} - 1 \right) = -1,13 \%$$

24- Variance : $V = N + 2 - R - S - \varphi = 3 + 2 - 1 - 0 - 3 = 1$

Non , si la pression totale est imposée , l'état d'équilibre (intensif) du système est bien déterminé et la température devient naturellement fixée (à l'équilibre).

25- Comme : $\Delta_r C_p^\circ = \frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = T. \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} \approx 0$ d'où $\Delta_r H_1^\circ(T) \approx \Delta_r H_1^\circ(298\text{K})$

$$\text{et } \Delta_r S_1^\circ(T) \approx \Delta_r S_1^\circ(298\text{K})$$

$$\begin{aligned} \text{Soit } \Delta_r G_1^\circ(T) &= \Delta_r H_1^\circ(T) - T. \Delta_r S_1^\circ(T) \approx \Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) - 298. \Delta_r S_1^\circ(298\text{K}) \\ &= 177,4 - 0,159. T \text{ (en kJ.mol}^{-1} \text{ et T en K)} \end{aligned}$$

26- Température d'inversion :

$$\Delta_r G_1^\circ(T_{i,1}) = 0 \text{ ssi } T_{i,1} = 177,4/0,159 = 1116 \text{ K}$$

$$\Delta_r G_1^\circ(T) \leq 0 \text{ ssi } 177,4 \leq 0,159. T \text{ ssi } T \geq T_{i,1} = 1116 \text{ K.}$$

271- Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{Ca})=40$; $M(\text{Mg}) = 24$,

$$M(\text{CaCO}_3)=100 \text{ ; } M(\text{MgCO}_3)=84$$

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{échantillon})} = \frac{1}{1 + \frac{m(\text{MgCO}_3)}{m(\text{CaCO}_3)}} = \frac{1}{1 + \frac{n(\text{MgCO}_3) \cdot M(\text{MgCO}_3)}{n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3)}} = \frac{1}{1 + \frac{n(\text{Mg}) \cdot M(\text{MgCO}_3)}{n(\text{Ca}) \cdot M(\text{CaCO}_3)}} \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{m(\text{Mg}) \cdot M(\text{Ca}) \cdot M(\text{MgCO}_3)}{m(\text{Ca}) \cdot M(\text{Mg}) \cdot M(\text{CaCO}_3)}} = \frac{1}{1 + \frac{y \cdot M(\text{Ca}) \cdot M(\text{MgCO}_3)}{x \cdot M(\text{Mg}) \cdot M(\text{CaCO}_3)}} = \mathbf{95,27 \%} \text{ et } y = \mathbf{4,73 \%} ?
 \end{aligned}$$

272- Commentaire du diagramme :

La température d'inversion de la réaction 2 (de MgCO_3) est $T_{i,2} = 118/0,175 = 674 \text{ K}$.
alors que celle de la réaction 1 (de CaCO_3) est de 1116 K .

En augmentant T , le MgCO_3 se décompose en premier à environ 670 K en MgO et CO_2 et la masse de l'échantillon diminue de $m(\text{MgCO}_3) - m(\text{MgO}) = 100 - 97,5 = 2,5 \text{ mg}$

À environ 1100 K , Le tour est pour CaCO_3 et la masse de l'échantillon diminue de $m(\text{CaCO}_3) - m(\text{CaO}) = 97,5 - 55,6 = 41,9 \text{ mg}$

Pour $T > 1120 \text{ K}$, la masse est constante et vaut $m(\text{CaO}) + m(\text{MgO}) = 55,6 \text{ mg}$.

On a :

$$m(\text{MgO}) = M(\text{MgO}) \cdot n(\text{MgO}) = M(\text{MgO}) \cdot n(\text{MgCO}_3) = m(\text{MgCO}_3) \frac{M(\text{MgO})}{M(\text{MgCO}_3)}$$

$$m(\text{MgCO}_3) \left[1 - \frac{M(\text{MgO})}{M(\text{MgCO}_3)} \right] = 2,5 \text{ mg} \Rightarrow m(\text{MgCO}_3) = 4,77 \text{ mg} \Rightarrow y = 4,77 \%$$

$$\text{De même } m(\text{CaCO}_3) \left[1 - \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaCO}_3)} \right] = 41,9 \text{ mg} \Rightarrow m(\text{CaCO}_3) = 95,2 \text{ mg} \Rightarrow x = 95,2\%$$

cmt : Les pourcentages trouvés d'après les 2 expériences sont très proches.

Compte pris des approximations, on ne peut qu'être satisfaits des 2 résultats.

3-Autour du ciment Portland



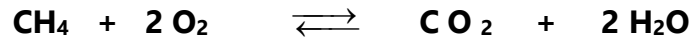
$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ(298\text{K}) &= \sum \nu_k \Delta_r H_k^\circ \\
 &= 3\Delta_r H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_r H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) - 3\Delta_r H^\circ(\text{CaCO}_3) - \Delta_r H^\circ(\text{SiO}_2) \\
 &= 417,5 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \text{ RX endothermique}
 \end{aligned}$$

312- D'après la loi de déplacement de Van't Hoff (**1884**), la réaction est favorisée à haute température, car est endothermique.

313- A T et P constantes on a : $Q_p = \int_{\xi=0}^{\xi_f} \Delta_r H \cdot d\xi = \Delta_r H^\circ \cdot \xi_f$ (puisque $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$)

$$\begin{aligned}
 &= \Delta_r H^\circ \cdot \frac{m_c}{M(\text{ciment})} = 1,02 \cdot 10^9 \text{ J} \\
 &= \mathbf{282 \text{ kWh}}
 \end{aligned}$$

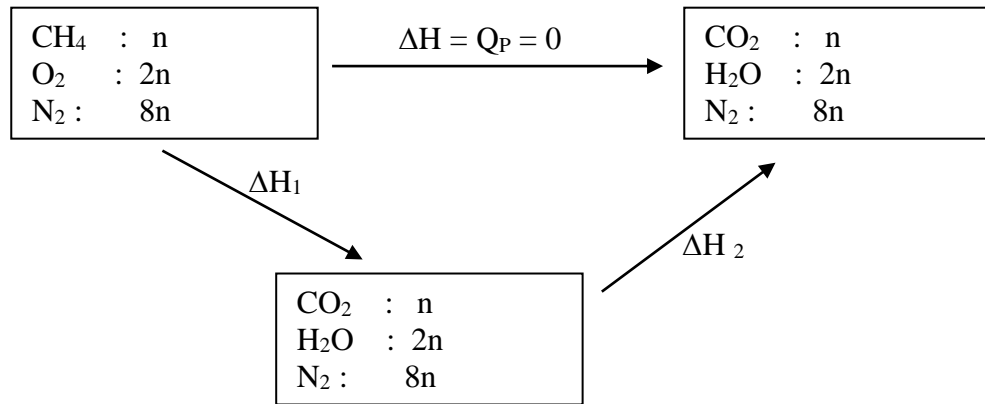
3141-



$$\Delta_c H^\circ(298\text{K}) = \sum \nu_k \Delta_f H_k^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$$

$$= -803,1 \text{ kJ.mol}^{-1}; \text{ RX exothermique}$$

3142- Organigramme



On a : $\Delta H_1 = \Delta_c H^\circ(298\text{K}).n$

et $\Delta H_2 = \int_{T_0}^{T_f} C_p^\circ(\text{Résidus}).dT = [n.C_p^\circ(\text{CO}_2) + 2.n.C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8.n.C_p^\circ(\text{N}_2)].(T_f - T_0)$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow T_f = T_R + \frac{-\Delta_c H^\circ}{C_p^\circ(\text{CO}_2) + 2.C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8.C_p^\circ(\text{N}_2)} = 2680 \text{ K}$$

3143- On a : $Q_p = - \int_{T_f}^T C_p^\circ(\text{Résidus}).dT = - n.[C_p^\circ(\text{CO}_2) + 2.C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8.C_p^\circ(\text{N}_2)].(T - T_f)$

$$= - \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)}.[C_p^\circ(\text{CO}_2) + 2.C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8.C_p^\circ(\text{N}_2)].(T - T_f)$$

$$\Rightarrow m(\text{CH}_4) = \frac{-Q_p.M(\text{CH}_4)}{C_p^\circ(\text{CO}_2) + 2.C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8.C_p^\circ(\text{N}_2).[T - T_f]} = 49,2 \text{ kg.}$$

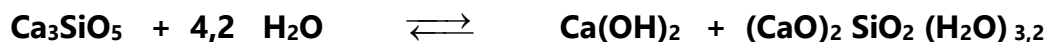
315- Masse de CO₂ accompagnant ce procédé :

$$m(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)_1 + m(\text{CO}_2)_2$$

$$= 3.m_c \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{ciment})} + m(\text{CH}_4) \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{CH}_4)} = 321,3 + 135,3 = 457 \text{ kg}$$

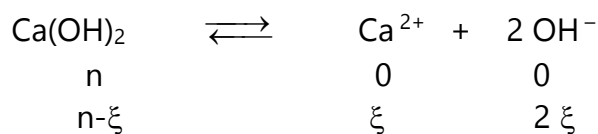
Commenter : Procédé polluant et contribue au réchauffement climatique.

321-



En mélange stœchiométrique on a : $r = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{ciment}}} = 4,2. \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{ciment}}} = 0,33$

322-



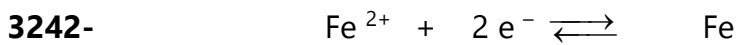
$$\Rightarrow K_s = [\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]^2; \quad 2.[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

323- En présence de cristaux de Ca(OH)_2 et en négligeant l'autoprotolyse de l'eau on a :

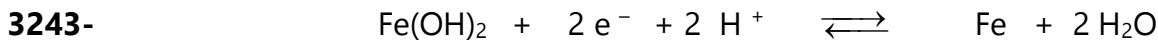
$$K_{s1} = [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-]^3 / 2 \Rightarrow \text{pH} = 12,3 \text{ (Solution basique)}$$



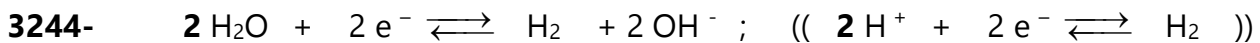
$$K_{s3} = [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]; \text{ d'où } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{s3}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{K_{s3}}{c}} \Rightarrow \text{pH}_0 = 7,5$$



$$E_{1a} = E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] = E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \ln(c) = -0,5 \text{ V}$$

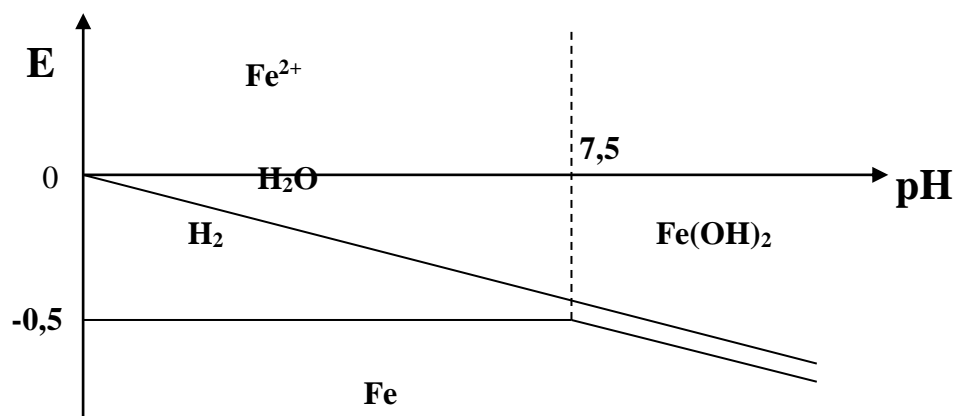


$$\begin{aligned} E_{1b} &= E(\text{II}/\text{O}) = E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] = E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2 \cdot K_{s3}}{K_E^2}\right) \\ &= E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} (2pK_E - pK_{s3}) - 0,06 \text{pH} \\ &= -0,056 - 0,06 \times \text{pH} \end{aligned}$$



$$E_2 = E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log([H^+]^2 / p(\text{H}_2)) = -0,06 \times \text{pH}$$

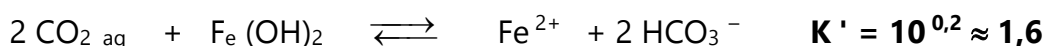
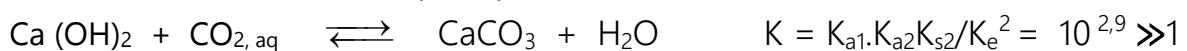
3245-



Le Fer est corrodé en tout pH car son domaine de stabilité est séparé de celui de l'eau. Toutefois, pour les milieux basiques ($\text{pH} > 7,5$), l'hydroxyde de fer passive le fer car le protège du milieu agressif, moyennant la condition de **Pilling et Bedworth (1923)** : $V_m(\text{Hydroxyde}) > V_m(\text{métal})$

3246- Réactions en jeu lors de l'infiltration de l'eau de pluie dans le béton armé :

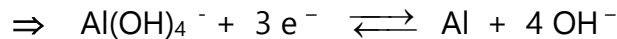
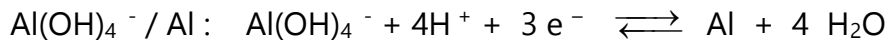
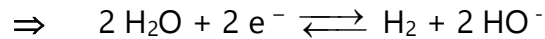
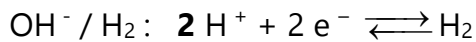
CO_2 (diacide faible), l'eau de pluie pénètre sous forme $\text{CO}_{2\text{aq}}$



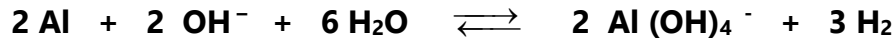
Ainsi, l'infiltration de la pluie acide transforme l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 en calcite CaCO_3 et ronge la couche protectrice de Fe(OH)_2 qui passivait le Fer de l'armature. Le béton armé se dégrade donc progressivement, ce qui gouverne sa durée de vie.

N.B. Dans la pratique, on fait face à ce phénomène en revêtant le béton d'une couche protectrice (peinture, vernis, greffier, enduit etc).

325-



Réaction globale : $\text{R}_2^*(-2) + \text{R}_1^*(+3)$



4-Elaboration du plâtre



$$m(\text{gypse}) = \frac{5}{3} \cdot m(\text{phosphate}) \cdot \frac{M(\text{gypse})}{M(\text{phosphate})} = 652 \text{ Mt.}$$

4.2- Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température, en dehors des changements de phase.

43- Equilibre 1 : $\Delta_r H_1^\circ = -55,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r S_1^\circ = -146,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

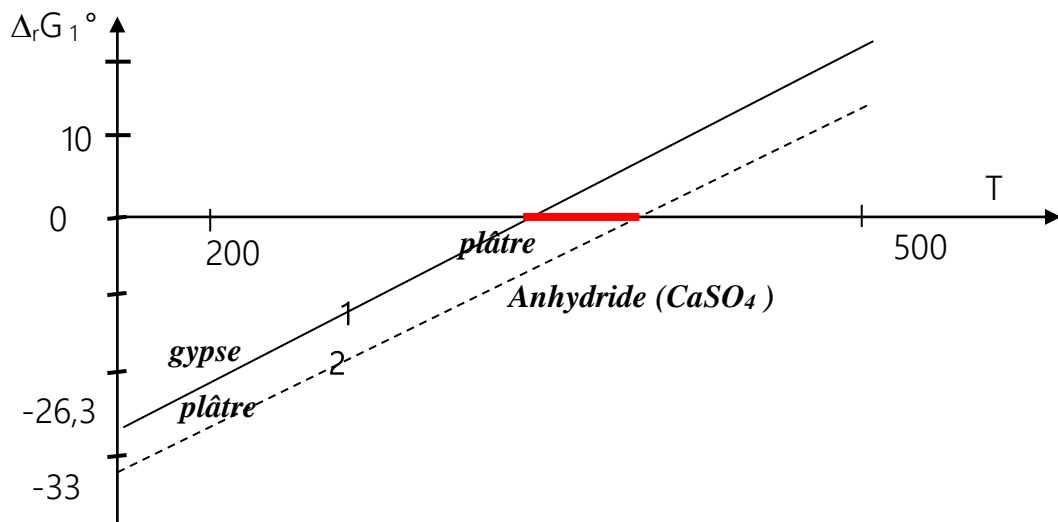
$$\Rightarrow \Delta_r G_1^\circ = -55,53 + 0,1463.T \text{ (en kJ.mol}^{-1} \text{ et T en K).}$$

Equilibre 2: $\Delta_r H_2^\circ = -62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r S_2^\circ = -145,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta_r G_2^\circ = -62,2 + 0,1458 T \text{ (en kJ.mol}^{-1} \text{ et T en K).}$$

	200 K	500 K
$\Delta_r G_1^\circ$	-26,3	17,6
$\Delta_r G_2^\circ$	-33,0	10,7

44-



45- On obtient le plâtre dans l'intervalle qui favorise sa formation par les deux réactions en étude ce qui se traduit par :

$$\Delta_r G_2^\circ < 0 \text{ et } \Delta_r G_1^\circ > 0 \text{ ssi } T > T_{i,1} = 379 \text{ K et } T < T_{i,2} = 427 \text{ K}$$

$$\text{Soit : } 379 \text{ K} = 106^\circ \text{C} < T < 427 \text{ K} = 154^\circ \text{C}$$

On peut donc choisir une température de 130°C .

Ces résultats expliquent les raisons du chauffage mesuré, du gypse extrait du sol, dans les fours à plâtre.

Fin