

Une vie de plâtre

Expériences de chimie sur l'élaboration et la mise en œuvre d'un matériau

par J.-L. VIGNES

Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie :

Économie - Industrie - EXC-1

ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex

et CECM-CNRS - 94400 Vitry-sur-Seine

H. ESSADDAM

IPEST - La Marsa - Tunisie

et D. DALIGAND

Syndicat National des Industries du Plâtre

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un matériau largement utilisé dans la vie courante. Ces expériences font appel à du matériel disponible dans les collèges et les lycées et à des produits facilement accessibles ne présentant pas de grandes difficultés d'utilisation. Elles peuvent, en particulier, être mises en œuvre dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de troisième ainsi que des futurs programmes des bacs professionnels «arts de la pierre», «construction, bâtiment, gros œuvre», «travaux publics».

Le plâtre est un matériau employé par les hommes depuis très longtemps : les premières traces d'utilisation, au Proche-Orient, remontent au huitième millénaire avant Jésus-Christ. Il a été, par exemple, utilisé en Égypte pour confectionner les joints d'assemblage des blocs de la pyramide de Chéops (2800 avant Jésus-Christ) [1]. Actuellement, à côté d'utilisations traditionnelles telles que par exemple la construction de barrages, de digues et d'habitations dans les oasis du Mzab Algérien ou du Sud Tunisien, une industrie moderne et performante transforme une roche, le gypse (ou utilise des sous-produits de diverses industries chimiques), en plâtre et produits finaux à base de plâtre.

Le plâtre est également un matériau sur lequel se sont penchés quelques grands chimistes : Lavoisier (en 1768), Van't Hoff, Le Chatelier.

1. LA MATIÈRE PREMIÈRE NATURELLE DU PLÂTRE : LE GYPSE [1-3]

Le sulfate de calcium se présente dans la nature sous forme de gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou d'anhydrite : CaSO_4 . Ce sont les gisements de gypse qui sont principalement exploités. Ils sont nombreux dans le monde, particulièrement en France et aux États-Unis, mais absents des régions volcaniques comme le Japon (figure 1). Les réserves mondiales sont estimées à 2,6 milliards de tonnes.



Figure 1 : Dépôts de gypse dans l'Europe de l'Ouest (d'après Eurogypsum).

Les exploitations, qu'elles soient souterraines ou à ciel ouvert, sont dénommées carrières. Le gypse exploité en France qui a une pureté supérieure à 90 % (souvent 98 %) ne nécessite pas de traitement de purification. Voici un exemple de composition de gypse :

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 91,5 %	MgCO_3 : 1 %
CaCO_3 : 6 %	Argile et silice : 1,5 %

En France les principales carrières de gypse sont situées :

- dans le Sud-Est (environ 15 % de la production française) : à Mazan (Vaucluse) et Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie),

- dans le Sud-Ouest (environ 9 % de la production française) : à Carresse (Pyrénées-Atlantiques), Pouillon (Landes) et Cognac (Charente),
- dans l'Est (environ 1 % de la production française) : à Grozon (Jura),
- dans le Bassin Parisien (environ 70 % de la production française) : à Cormeilles-en-Parisis, Montmorency, Villiers Adam (Val-d'Oise), Vaujours (Seine-Saint-Denis), Villevaudé-le-Pin, Saint-Souplets (Seine-et-Marne).

L'important gisement du Bassin Parisien (3400 hectares exploitables), formé à l'Éocène (soixante-cinq millions d'années), est constitué de trois à quatre couches (appelées masses) successives de gypse séparées par des marnes (argiles calcaires) qui ont protégé le gypse de la dissolution. La couche la plus proche de la surface est la plus épaisse (jusqu'à 21 m), la deuxième couche étant plus mince (environ 7 m). Ces deux couches sont les seules actuellement exploitées. L'érosion intense du quaternaire n'a laissé subsister que des buttes dans lesquelles sont effectuées les exploitations actuelles. Les réserves exploitables de gypse du Bassin Parisien qui étaient estimées, il y a vingt-cinq ans, pouvoir durer cent ans, ne sont plus actuellement que de trente à quarante ans du fait de l'emprise de l'urbanisation et de la réglementation.

En 1993, la production mondiale de gypse naturel était estimée à 96 millions de tonnes dont 23 millions de tonnes en Europe de l'Ouest, 17,5 millions de tonnes aux États-Unis (n° 1 mondial) et 5,7 millions de tonnes en France (n° 7 mondial).

Le gypse est principalement utilisé pour fabriquer le plâtre (75 % à 80 % des utilisations en France et aux États-Unis). Il entre également dans la composition des ciments (à une teneur d'environ 5 %), comme régulateur de prise (20 à 25 % des utilisations en France, 10 % à 15 % aux États-Unis) [4]. Il est aussi employé comme amendement agricole (5 à 10 % des utilisations aux États-Unis), comme charge dans les industries du papier et des peintures, dans le traitement des eaux, la dépollution de contaminations par les hydrocarbures...

Quelques gypses naturels particuliers

Le gypse qui se présente généralement sous forme de roches, peut aussi se rencontrer dans la nature sous forme de roses des sables qui sont des concrétions de gypse et de sable. Il forme également l'albâtre qui, pur, est translucide et utilisé traditionnellement comme vitrage au Yémen. Impur, l'albâtre est veiné. Le Sphinx de Memphis, en Égypte, datant de 1500 avant Jésus-Christ est en albâtre.

L'opacification des vitraux anciens par le gypse

Du gypse se forme également à la surface de certains verres lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère contenant du dioxyde de soufre. C'est en particulier le cas pour les vitraux médiévaux des cathédrales. Ceux-ci ont été élaborés à une température relativement basse (1100 à 1500°C), la fusion étant obtenue à l'aide de «fondants» riches en oxyde de calcium, potassium et sodium apportés par la chaux, les cendres de bois (hêtre) et les cendres de fougères ou d'algues. Au cours du temps, au contact des eaux de pluie, les ions alcalins ont été lixiviés (dissous puis entraînés hors du verre). Il en a été de même pour les ions calcium, mais en présence du dioxyde de soufre de l'atmosphère les ions calcium ont précipité, à la surface extérieure du vitrail, sous forme de gypse, peu soluble. Cette précipitation s'est traduite par une opacification du vitrail [5, 6].

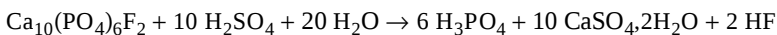
2. LES GYPSES SOUS-PRODUITS DE TRAITEMENTS CHIMIQUES [1-3]

Diverses industries telles que, par exemple, celle des engrais, donnent comme sous-produit du gypse. Ce gypse, qui concentre les impuretés du minerais de base, pose souvent des problèmes de stockage et de préservation de l'environnement. Après purification, une utilisation comme matière première pour fabriquer du plâtre a été envisagée avec succès dans certains pays dépourvus de gypse naturel (Belgique, Pays-Bas, Japon...). En France, les tentatives effectuées dans les années 70 ont échoué.

Les traitements chimiques de désulfuration des gaz de combustion, à l'aide d'hydroxyde de calcium, donnent un gypse, non pollué, directement utilisable comme matière première.

2.1. Le phosphogypse

L'industrie des engrais phosphatés, produit du gypse (1,7 t/t de phosphate) lors de la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate naturel selon la réaction [3] :



La quantité de gypse formé (appelé phosphogypse) est considérable, de l'ordre de 60 millions de tonnes par an dans le monde, soit plus de la moitié de l'extraction de gypse naturel. L'acide phosphorique formé sert, en grande partie, à produire du superphosphate triple. Dans le cas de la fabrication du superphosphate normal, de moins en moins utilisé, le gypse accompagne le phosphate monocalcique dans l'engrais, il n'est pas séparé.

Lors de la fabrication de l'acide phosphorique l'élimination du gypse est effectuée par filtration. Dans les années 80, la production totale française était d'environ 6 millions de tonnes dont 900 000 tonnes dans chacune des unités de Grand-Quevilly, Grand-Couronne et du Havre, en Seine-Maritime. Cette production égalait l'extraction du gypse naturel.

Le phosphogypse formé a été d'abord (jusqu'à 1974) déversé dans la Seine, puis immergé à dix kilomètres au large, dans la Manche et enfin déposé à terre à l'aide de gypsoducs (canalisations de transport de gypse en suspension dans l'eau). Depuis, la production de phosphogypse a considérablement chuté avec la crise de l'industrie des engrais et la fermeture d'usines de production d'engrais phosphatés. La seule unité française restante est celle de la société Grande Paroisse à Grand-Couronne dans la banlieue de Rouen.

Afin de valoriser ce sous-produit, en 1978, quatre usines de traitement fonctionnaient en France. Par exemple, l'usine de fabrication de carreaux de plâtre de Grand-Quevilly, construite en 1975, de 300 000 tonnes de capacité, a été arrêtée en 1979, le coût du séchage (pour éliminer l'eau absorbée par le phosphogypse) et de la purification rendant la production non rentable. Tous les autres pays ont abandonné cette valorisation, sauf le Japon. Dans ce pays, dépourvu de gypse naturel, la récupération du phosphogypse (3 millions de tonnes par an) est considérée rentable.

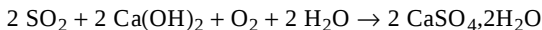
Un autre inconvénient de l'utilisation du phosphogypse pour fabriquer du plâtre réside dans l'extrême finesse du gypse obtenu qui rend difficile son utilisation dans le cas de plâtres à enduire. La radioactivité de certains phosphogypses, liée à la présence de traces d'uranium dans le minerai phosphaté, rend leur utilisation délicate dans le bâtiment.

2.2. Le désulfogypse

La désulfuration des gaz de combustion de charbon et de fuel est de plus en plus rendue obligatoire afin de préserver l'environnement. Cela concerne principalement les centrales thermiques qui produisent de l'électricité. La France, avec son parc important de centrales nucléaires est peu concernée. Par contre, des pays tels que l'Allemagne, la Grande-Bretagne, les États-Unis, le Japon, pratiquent la désulfuration des fumées et celle-ci se développe rapidement dans les pays d'Europe de l'Est.

La technique de désulfuration la plus couramment adoptée, car la moins chère, consiste à absorber le dioxyde de soufre (ainsi que les oxydes d'azote) présent dans

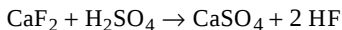
les gaz de combustion, par une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium (c'est le classique lait de chaux) selon la réaction :



Le gypse obtenu est appelé désulfogypse, gypse FGD (Flue Gas Desulphurisation) ou REA gips en Allemagne. En France, actuellement, une seule usine de fabrication de plâtre, située en Alsace, utilise cette matière première importée d'Allemagne. C'est la principale ressource de substitution de gypse en Allemagne (4 millions de tonnes par an) et au Japon.

2.3. Les autres gypses synthétiques

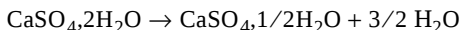
La fabrication de l'acide fluorhydrique à partir du spath fluor coproduit de l'anhydrite appelée fluoranhydrite selon la réaction, réalisée à 200°C :



D'autres industries produisent également du gypse : la fabrication de l'acide borique (borogypse), des acides citrique (citrogypse) et tartrique, du dioxyde de titane (titanogypse)... Les quantités de gypse produites par ces industries restent limitées.

3. LA FABRICATION INDUSTRIELLE DU PLÂTRE

Quelle que soit l'origine du gypse, naturel ou synthétique, une déshydratation partielle, par chauffage entre 150 et 170°C, donne de l'hémihydrate de calcium selon la réaction :



Un chauffage à plus haute température, 290°C, donne de l'anhydrite CaSO_4 , sulfate complètement déshydraté, appelé «surcuit» par la profession. Un chauffage à plus de 700°C, donne une anhydrite très peu réactive à l'eau, appelée «plâtre cuit à mort».

Deux types de procédés sont employés :

- le procédé par voie sèche, qui est le plus utilisé, est réalisé à la pression atmosphérique. Il donne, vers 150-170°C, de l'hémihydrate β et par chauffage vers 400-600°C, de l'anhydrite (CaSO_4). Le chauffage est effectué dans divers types de fours. Ces fours, alimentés par du gypse concassé d'une granulométrie inférieure à 25 mm, donnent directement le mélange souhaité hémihydrate - anhydrite ou, fonc-

tionnant à température constante, donnent soit de l'hémihydrate soit de l'anhydrite, le mélange étant effectué par la suite [7] ;

- le procédé par voie humide s'effectue sous pression saturante de vapeur d'eau, dans des autoclaves, sous 2 à 7 bar, pendant quelques heures. Il donne de l'hémihydrate α utilisé pour des plâtres spéciaux et pour les moulages dentaires. La résistance mécanique de l'hémihydrate α est nettement plus importante que celle de l'hémihydrate β mais les coûts de production sont beaucoup plus élevés. En conséquence, la production annuelle française est faible, de l'ordre de 15 000 tonnes par an, par comparaison à celle du plâtre obtenu par voie sèche (3 millions de tonnes par an). Dans la suite de l'article nous ne traiterons que de ce dernier.

Le plâtre utilisé en construction, appelé plâtre de Paris, est un mélange. Il est principalement constitué d'hémihydrate β ($\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$) - 60 à 80 % - et d'anhydrite (CaSO_4). Il est obtenu selon le procédé par voie sèche. Les propriétés du plâtre - donc ses utilisations - dépendent, en grande partie, de sa composition en hémihydrate et en anhydrite. Voici un exemple de composition de plâtre destiné à la réalisation d'enduits :

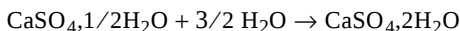
$\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$	: 72 %	MgCO_3	: 1 %
CaSO_4	: 18 %	Argile et silice	: 2 %
CaCO_3	: 7 %	Adjuvants	: < 1 %

Le plâtre utilisé pour élaborer des produits préfabriqués (carreaux, plaques...) n'est généralement constitué que d'hémihydrate β , en dehors des impuretés initialement présentes dans le gypse.

4. LA PRISE DU PLÂTRE

Celle-ci a été décrite scientifiquement dès 1768, par Lavoisier, âgé de vingt-et-un ans, dans son mémoire intitulé «Analyse du gypse» [8] :

«L'endurcissement du plâtre avec l'eau n'est autre chose qu'une véritable cristallisation, la pierre spéculaire (le gypse, NDLR), privée de son eau par le feu, la reprend avec avidité et recristallise de nouveau en formant une masse dont la dureté surpasse celle de la plupart de nos pierres». C'est également Lavoisier qui a proposé la réaction suivante d'hydratation :



Dans ce même mémoire, Lavoisier avait noté que la déshydratation du gypse se réalisait en deux temps, les trois premiers quarts de l'eau étant plus faciles à éliminer

que le dernier. Pendant environ cent ans, les résultats de Lavoisier ont représenté presque toutes les connaissances sur le sujet. Il faut attendre la fin du XIX^e siècle, et les travaux de Le Chatelier, pour que les températures de déshydratation soient déterminées précisément et que sa théorie dite «de cristallisation» propose une explication du mécanisme de la prise.

Le plâtre fait prise du fait de la différence de solubilité entre l'hémihydrate et le dihydrate (le gypse). La solubilité de l'hémihydrate est, à 20°C, de 9 g.L^{-1} , alors que celle du gypse est de 2 g.L^{-1} . En conséquence, en présence d'eau, l'hémihydrate passe en solution, le dihydrate se forme en fixant une partie de l'eau de la solution, la solution devient sursaturée en sulfate qui précipite. Il se reforme ainsi du gypse produit de départ du plâtre. En trente minutes environ, 95 % de l'hémihydrate se transforme en dihydrate et il faut moins de deux heures pour que la réaction soit totale.

L'anhydrite, constituant minoritaire du plâtre, est moins soluble que l'hémihydrate, et s'hydrate plus lentement. Elle est présente dans le plâtre pour enduits car sa cristallisation plus tardive que celle de l'hémihydrate permet d'augmenter la cohésion de l'enduit et de compenser le retrait de séchage de l'hémihydrate et ainsi d'éviter les fissures.

Les modificateurs de prise

Divers ajouts peuvent jouer, lors de la prise, sur la solubilité de l'hémihydrate ou la précipitation du dihydrate.

- ***Les accélérateurs***

Les acides tels que HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , et leurs sels augmentent la solubilité de l'hémihydrate. Par exemple, le sulfate de potassium est employé mais, le principal accélérateur industriel est le gypse broyé.

Celui-ci, sec, broyé finement et fraîchement préparé, permet en apportant de nombreux germes de cristallisation d'accélérer la prise en favorisant la cristallisation du dihydrate. Un gâchage énergique en début de prise, ce qui permet une dispersion des premiers germes créés, accélère également la prise. Une conséquence pratique importante est que le plâtre prendra d'autant plus vite qu'il y aura du plâtre déjà pris sur le matériel de gâchage : un nettoyage soigné du matériel s'impose donc.

• Les retardateurs

Les mécanismes mis en jeu sont variés : diminution de la solubilité de l'hémi-hydrate, formation d'ions complexes avec les ions Ca^{2+} ... Parmi les produits utilisés, on peut citer : les phosphates alcalins et d'ammonium, les acides organiques et leurs sels solubles (acide citrique et citrates), les protéines dégradées, des dérivés cellulosiques... Ces derniers sont les plus employés industriellement.

5. UNE PROPRIÉTÉ DU PLÂTRE

Les propriétés du plâtre hydraté dépendent étroitement de sa composition et de la présence d'ajouts éventuels. Par exemple, les proportions respectives d'hémi-hydrate et d'anhydrite ont une grande influence sur les propriétés des plâtres à enduire. Dans ce chapitre nous ne développerons qu'une propriété particulièrement intéressante du plâtre qui est celle d'isolation thermique et de protection contre les incendies.

Le plâtre possède de très nombreux atouts pour la protection contre les incendies :

- il est par lui-même incombustible : il est classé M 0 ;
- il est mauvais conducteur de la chaleur et donc bon isolant thermique. Cette propriété est liée à la structure poreuse du plâtre (qui résulte du départ d'eau lors du séchage), structure qui subsiste après déshydratation. L'isolation thermique est caractérisée par le coefficient de conductivité thermique λ qui s'exprime en $\text{W}/^\circ\text{C.m}$. Plus le coefficient est faible, meilleure est l'isolation.

Matériau	λ en $\text{W}/^\circ\text{C.m}$	Matériau	λ en $\text{W}/^\circ\text{C.m}$	Matériau	λ en $\text{W}/^\circ\text{C.m}$
Cuivre	390	Béton	1,75	Laine de verre	0,04
Acier	60	Plâtre	0,35	Polystyrène expansé	0,036
Calcaire	2,2	Liège	0,05	Air	0,02

– le plâtre renferme en masse, après prise, 21 % d'eau de cristallisation qui est libérée pour les 3/4 vers 150°C et vers 290°C pour le 1/4 restant. La vaporisation de cette eau consomme, par kilogramme de plâtre : 710 kJ pour briser les liaisons cristallines et 543 kJ de chaleur latente de vaporisation, soit plus de 1250 kJ/kg de plâtre. L'eau du plâtre, en se vaporisant au cours d'un incendie, absorbe ainsi de la chaleur et retarde la montée en température. Par exemple, une cloison de 10 m^2 de carreaux de plâtre de 7 cm d'épaisseur absorbe 150 000 kJ pour libérer et vaporiser 132 kg d'eau ;

– au cours d'un incendie, le plâtre ne libère pas de produit toxique, mais seulement de la vapeur d'eau.

Cette qualité du plâtre est reconnue depuis longtemps. Par exemple, l'ordonnance du 18 août 1667, un an après l'incendie qui dévasta Londres, rend obligatoire, à Paris, de recouvrir les pans de bois des maisons avec des lattes clouées et du plâtre «tant dedans que dehors, en telle manière qu'ils soient en état de résister au feu». On peut considérer que Paris doit au plâtre sa résistance aux incendies.

6. PRODUCTIONS ET UTILISATIONS DU PLÂTRE : exemple français en 1995 [9, 10]

- Chiffre d'affaires de l'industrie du gypse et du plâtre : 3,9 milliards de francs dont 3,1 pour les produits de plâtre.
- Effectifs : 3183 personnes.
- Productions :
 - gypse : 5,7 millions de tonnes dont 0,9 utilisé dans les cimenteries,
 - plâtre de construction : 3 millions de tonnes.
- Commerce extérieur :

	Importations	Exportations
Gypse et anhydrite	190 787 t	472 462 t
Plâtre de construction	7 789 t	418 185 t
Produits en plâtre	236 981 t	417 854 t

Producteurs

Trois groupes assurent 90 % de la production :

- Lafarge Plâtres (filiale de Lafarge) : n° 3 européen, deux mille quatre cents personnes [11] :
Production : 200 millions d'équivalent m².
Huit carrières de gypse (quatre en France : Villiers Adam, Villevaudé-le-Pin, Mazan, Carresse ; trois en Italie ; une en Thaïlande), cinq usines de plâtre de construction (quatre en France, une en Italie), cinq de carreaux (en France), neuf de plaques ;
- BPB France, filiale de BPB (British Plasterboard), n° 1 européen, est présent, en France, sous les appellations suivantes :
 - SAMC (Société Anonyme de Matériel de Construction) qui exploite la carrière souterraine de Montmorency, la plus importante de France, 1 million de tonnes par an,
 - Plâtres Lambert qui exploite la carrière à ciel ouvert de Cormeilles-en-Parisis, une des plus importantes d'Europe. C'est le premier producteur français de gypse : 3,3 millions de tonnes par an,

- Placoplâtre ;
- Plâtres Knauf, filiale française du n° 2 européen, le groupe allemand Knauf : exploite une carrière et une usine de plaques de plâtre en région parisienne.

Utilisations du plâtre, en 1994

- Plaques : 180 millions de m².
- Plâtre pour enduit : 650 000 tonnes.
- Carreaux : 12 millions de m².

Une autre utilisation importante est la fabrication de moules dans l'industrie céramique par exemple pour élaborer des pièces en série : faïences, porcelaines, grès, céramiques sanitaires...

Le stuc est un plâtre additionné d'ajouts chimiques et de poudre de pierre, destiné à imiter le marbre. Le staff est un plâtre armé de fibres végétales, de fibres de verre ou d'autres matériaux, utilisé pour confectionner des plaques pour plafond, des rosaces, des corniches...

7. ILLUSTRATIONS EXPÉRIMENTALES

Matériel et produits

- Sulfate de calcium dihydraté : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Plâtre fin de Paris, avec le moins possible d'adjuvants. Les besoins sont d'environ 110 g par expérience.
- Le gâchage du plâtre peut être réalisé dans tout récipient d'un volume suffisant pour assurer proprement un mélange homogène, à l'aide d'une spatule. Nous avons employé des capsules émaillées de 800 mL à 1 L. Après utilisation, laver le matériel avant que le plâtre durcisse afin de faciliter le nettoyage et utiliser des quantités importantes d'eau afin d'éviter de boucher les siphons des éviers.
- La prise du plâtre peut être réalisée dans des récipients jetables : pots de yaourts, gobelets en plastique de 200 mL.
- Éprouvette graduée de 100 ou 200 mL.
- Balance de portée 400 g, précise au gramme. La plupart des expériences peuvent également être réalisées en mesurant des volumes sachant que le volume occupé par 110 g de plâtre non tassé est d'environ 120 mL.

Remarque : Les expériences qualitatives peuvent être réalisées à l'aide de plâtre du commerce. Par contre, les expériences quantitatives, telles que par exemple, l'étude de la déshydratation du plâtre pris (gypse), doivent être réalisées à l'aide de sulfate de calcium dihydraté pur, car le plâtre du commerce contient divers adjuvants et impuretés.

7.1. L'élaboration du plâtre à partir du gypse

Le gypse de départ peut être du sulfate de calcium dihydraté ou du plâtre déjà pris : chimiquement, le produit majoritaire est identique : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (voir le paragraphe 7.2. décrivant la prise du plâtre) avec toutefois la présence d'impuretés et d'adjuvants dans le plâtre du commerce.

Matériel et produits complémentaires

- Plâtre déjà pris et sec ou séché à l'étuve vers 50°C si l'on ne dispose pas de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pur.
- Mortier et pilon.
- Four ou étuve permettant d'atteindre 190°C .

Risques et précautions particuliers

Aucun sinon l'utilisation d'un four ou d'une étuve.

Expérience

Prendre 130 g de sulfate de calcium dihydraté ou un morceau de plâtre déjà pris de même masse. Si son élaboration est récente, le sécher à l'étuve à 50°C , puis le broyer. Chauffer le sulfate de calcium dihydraté pendant une heure à 190°C . Le solide est pesé avant et après chauffage. La perte de masse observée est de 15,8 % pour le sulfate de calcium dihydraté pur et de 12,2 % pour le gypse élaboré à partir d'un plâtre du commerce.

Le chauffage à 190°C se traduit par le départ des 3/4 de l'eau d'hydratation du dihydrate selon la réaction :



Le produit obtenu après chauffage à 190°C est de l'hémihydrate qui peut être utilisé par la suite au même titre que le plâtre du commerce, il fait prise.

Si l'on dispose d'un four pouvant atteindre 300°C, faire, à cette température, une expérience identique à la précédente. La perte de masse constatée, pour le gypse pur, est d'environ 21 %, le sulfate de calcium est totalement déshydraté.

7.2. La prise du plâtre

Le gâchage du plâtre est l'opération qui consiste à mettre la poudre au contact de l'eau. Contrairement au gâchage du ciment, afin d'éviter la formation de «grumeaux», il faut verser la poudre dans l'eau, progressivement en saupoudrant la surface. Après une à deux minutes, le gâchage proprement dit homogénéise la pâte. Plus le gâchage est énergique, plus le temps de prise est réduit. La quantité d'eau à utiliser est comprise entre 0,6 et 0,9 de la masse de plâtre : elle est définie par le rapport E/P de la masse d'eau sur celle du plâtre. Pour les expériences réalisées à l'aide de plâtre du commerce, nous utiliserons, un rapport E/P = 0,6. Pour les expériences réalisées avec de l'hémihydrate pur nous utiliserons un rapport E/P = 0,9. Le plâtre pendant quelques minutes reste sous forme d'une pâte qui peut être coulée ou projetée sur un support (enduit) puis au cours du temps, il durcit, c'est la prise.

7.2.1. Étude de l'hydratation du plâtre

Matériel et produits complémentaires

– Thermocouple, thermistance ou thermomètre éventuellement reliés à une table enregistreuse en fonction du temps.

Risques et précautions particuliers

Aucun.

Expérience

A 66 ou 100 mL d'eau (selon l'origine du plâtre utilisé) ajouter 110 g de plâtre et gâcher le mélange. Noter l'heure et transvaser la pâte obtenue dans le récipient jetable. Introduire au sein de la pâte le thermocouple ou le thermomètre et si l'on dispose d'une possibilité d'enregistrement automatique de l'élévation de température au cours du temps, démarrer l'enregistrement. Sinon, noter la température toutes les trois à cinq minutes. La courbe obtenue lors de l'hydratation d'hémihydrate pur est reproduite sur la figure 2a. On observe un dégagement de chaleur immédiat dès la mise en contact de la poudre avec l'eau. Ce dégagement de chaleur cesse rapidement (la température diminue). Un second dégagement de chaleur se produit après environ quinze minutes. Il correspond au début de prise du plâtre. On peut considérer que celle-ci est pratiquement terminée en trente-six minutes, lorsque le maximum de température (36,8°C) a été atteint.

La courbe obtenue pour un plâtre du commerce est reportée sur la figure 2b. Pour ceux-ci, en général, le dégagement initial de chaleur est très faible, le début de prise est retardé et la température maximale atteinte est plus faible. Ce comportement, obtenu en jouant avec la composition du plâtre et l'ajout de divers adjuvants, facilite sa mise en œuvre.

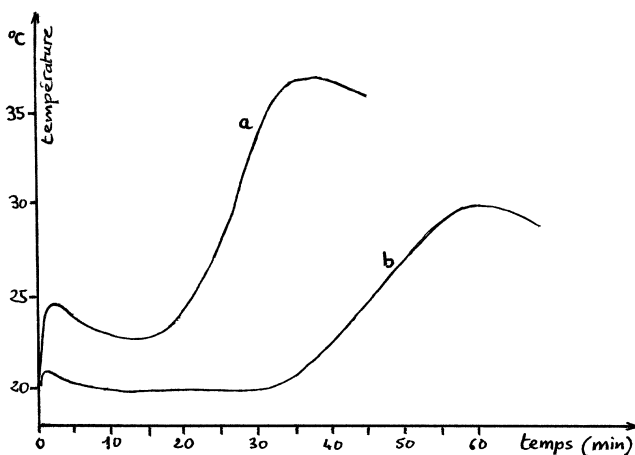


Figure 2 : Courbes donnant la variation de température de divers plâtres au cours de leur prise :

- a) hémihydrate pur,
- b) plâtre du commerce.

La prise du plâtre correspond à l'hydratation du plâtre et à la reprise par le sulfate de calcium, de l'eau qu'il avait perdue lors de la fabrication du plâtre (voir chapitre 4).

7.2.2. Étude du rôle de divers adjuvants

Matériel et produits complémentaires

- Solution aqueuse de sulfate de potassium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ soit 17,4 g de K_2SO_4 par L.
- Jus de citron ou acide citrique.
- Plâtre déjà pris en poudre fine.

Risques et précautions particuliers

Aucun.

Expérience

Préparer trois prises avec, dans chaque cas, 110 g de plâtre :

- la première avec 66 mL de solution de sulfate de potassium,
- la deuxième avec 66 mL d'eau et l'ajout au plâtre de 1 g de plâtre déjà pris,
- la troisième avec 66 mL d'eau dans laquelle a été pressé un demi-citron.

La première prise a lieu en quatorze minutes, la seconde en vingt-neuf minutes, la troisième en vingt heures. Ces expériences ont été effectuées à l'aide d'un plâtre du commerce qui fait prise en une heure. Le sulfate de potassium est un accélérateur de prise, l'acide citrique un retardateur. Le plâtre déjà pris, en apportant un grand nombre de germes de gypse, accélère sa précipitation (voir chapitre 4).

Remarque expérimentale

Dans le cas de la prise en présence de jus de citron (milieu acide), on note, lors du gâchage, un dégagement gazeux de dioxyde de carbone lié à la présence, dans le plâtre du commerce, de quelques pour-cent de carbonate de calcium. On peut constater que du plâtre seulement constitué d'hémihydrate (par exemple préparé selon la procédure du paragraphe suivant) ne donne pas lieu à ce dégagement.

7.3. L'élaboration du phosphogypse

On se propose d'illustrer l'élaboration industrielle de l'acide phosphorique et du phosphogypse, sous-produit de cette élaboration.

Matériel et produits

- Deux béchers de 500 mL.
- Nécessaire à filtration.
- Éventuellement agitateur magnétique.
- Papier pH.
- Acide sulfurique 0,5 à 0,6 mol.L⁻¹.
- Phosphate tricalcique Ca₃(PO₄)₂.
- Étuve à 50°C.

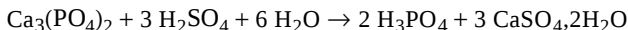
Risques et précautions particuliers

Aucun sinon l'utilisation d'acide sulfurique.

Expérience

Dans un bécher de 500 mL introduire 300 mL d'acide sulfurique 0,5 à 0,6 mol.L⁻¹ et ajouter sous agitation 15,5 g de phosphate tricalcique. Après environ dix minutes d'agitation, filtrer et laver le précipité à l'aide d'eau distillée afin de diminuer son acidité. Sécher le précipité à l'étuve vers 50°C.

La réaction suivante a eu lieu :



Le précipité obtenu est formé de gypse, celui-ci pouvant être caractérisé simplement par son aptitude à faire prise après déshydratation partielle (voir les expériences des paragraphes précédents). De notre côté, nous avons vérifié, par diffraction des rayons X, que le produit cristallisé est constitué de gypse pur. Le lavage du précipité entraîne une légère perte de gypse.

Cette expérience, qui est une illustration fidèle du procédé industriel d'élaboration de l'acide phosphorique, matière de base des principaux engrais phosphatés, présente l'inconvénient de ne pas se traduire par un changement observable visuellement lors de la réaction : un solide blanc passe en solution en donnant un précipité blanc de nature chimique différente. Toutefois elle peut être facilement exploitée, au collège, en montrant que l'un des produits formés, le gypse, après déshydratation partielle fait prise et, au lycée, en montrant, à l'aide d'un dosage acido-basique, qu'il y a formation d'acide phosphorique (voir annexe).

7.4. L'élaboration du désulfogypse

On se propose d'illustrer la désulfuration de gaz de combustion chargés en dioxyde de soufre.

Matériel et produits

- Un flacon laveur.
- Un ballon de 1 L muni de trois entrées.
- Un agitateur magnétique.
- Nécessaire à filtration.
- Étuve à 50°C.
- Une bouteille de dioxygène ou une arrivée d'air comprimé.
- Une bouteille de dioxyde de soufre ou un générateur de SO₂ [12].
- Papier pH.

- Solution saturée de lait de chaux obtenue à l'aide de 2 g de CaO dans 1 L.
- Solution aqueuse de permanganate de potassium 0,01 mol.L⁻¹.

Risques et précautions particuliers

Travailler sous une hotte du fait de la manipulation de SO₂.

Expérience

Dans le ballon introduire 500 mL de lait de chaux et faire barboter simultanément du dioxygène (ou de l'air comprimé) et du dioxyde de soufre tout en agitant. Placer la solution de permanganate de potassium dans le flacon laveur (figure 3).

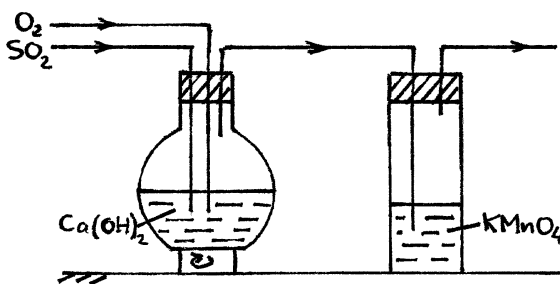
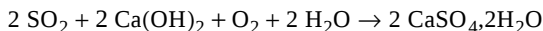


Figure 3 : Schéma du montage d'élaboration du désulfogypse.

Après environ quinze minutes, durée qui dépend des débits gazeux, la solution de permanganate est décolorée. Poursuivre le barbotage des gaz pendant quelques minutes, sous une hotte, afin de sulfater totalement le lait de chaux contenu dans le ballon. Après filtration, laver le précipité du ballon à l'aide d'eau distillée afin de diminuer son acidité. Sécher le précipité à l'étuve à environ 50°C.

La réaction mise en jeu lors de cette expérience est la suivante :



Le gypse formé peut être partiellement déshydraté afin d'obtenir l'hémihydrate qui fait prise (voir les paragraphes 7.1. et 7.2.). Nous avons vérifié, par diffraction des rayons X, que le solide cristallisé est constitué de gypse pur.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier pour leur aide Robin SAUVARD qui a participé à la mise au point des expériences, ainsi que les techniciens du département de chimie de l'ENS de Cachan et plus particulièrement Mme D. JALASJA, M. TOURAULT et S. MARTIN.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] «*Le plâtre, Physico-chimie, Fabrication et emplois*», Syndicat National des Industries du Plâtre, Eyrolles, 1982.
- [2] Documents du Syndicat National des Industries du Plâtre - 3, rue Alfred Roll - 75017 PARIS.
- [3] J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et F. KAPALA : «*Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), métaux et matériaux*», sixième édition, 1994, Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- [4] J.-L. VIGNES, M. MORANVILLE et J.-P. BOURNAZEL : «*Une vie de ciment*», B.U.P. n° 780, janvier 1996, p. 57.
- [5] G. LIBOUREL, P. BARBEY et M. CHAUSSIDON : «*L'altération des vitraux*», La Recherche, n° 262, vol. 25, (1994), p. 168.
- [6] M. PEREZ, Y. JORBA, L. MAZEROLLES, D. MICHEL, M. ROMMELUERE et J.-C. BAHZRE : «*Étude du processus d'altération des vitraux de la cathédrale de Tours*», Premier Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques, Karlsruhe, (1993), p. 213.
- [7] M. NOLHIER : «*Construire en plâtre*», L'Harmattan, 1986.
- [8] A. LAVOISIER : Men. Math. Phys., 5 (1768), p. 341.
- [9] Matériaux de construction et produits de carrières, statistiques 1995, n° 688 novembre 1996.
- [10] Économie et Géographie, n° 217, septembre 1984.
- [11] Documents de Plâtres Lafarge - 5, avenue de l'Égalité - B.P. 28 - 84807 L'ISLE-SUR-LA-SORGUE Cedex.
- [12] M. CHÂTELET et R. GUIHAUME : «*Chimie expérimentale*», Armand Colin, 1972, p. 156.
- [13] F. BRENON-AUDAT, F. RAFFLEGEAU et D. PREVOTEAU : «*Chimie inorganique et générale, T.P. commentés*», Dunod, deuxième édition, 1994, chapitre 13.

Annexe

Dosage de l'acide phosphorique formé lors de l'attaque sulfurique du phosphate tricalcique

Matériel et produits complémentaires

- Pipettes graduées de 10 et 20 mL.
- Fiole jaugée de 100 mL.
- Un erlenmeyer de 250 mL.
- Un bécher de 150 mL.
- Une burette graduée de 25 mL.
- Un pH-mètre.
- Un agitateur magnétique.
- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Expérience

Prélever 10 mL du filtrat obtenu lors de l'attaque sulfurique du phosphate tricalcique et diluer dix fois à l'aide de la fiole jaugée. Prélever 20 mL de cette solution diluée et doser par pH-métrie à l'aide de la solution de soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarque : Le filtrat récupéré après attaque sulfurique du phosphate tricalcique peut contenir ou ne pas contenir les eaux de lavage du précipité. Les résultats présentés sont obtenus, en absence des eaux de lavage.

La courbe de dosage est reportée sur la figure 4. On constate la présence de deux sauts de pH, le premier correspond à la neutralisation des deux acidités fortes de l'acide sulfurique restant et de la première acidité forte de l'acide phosphorique formé. Le deuxième saut correspond à la neutralisation de la deuxième acidité de l'acide phosphorique [13].

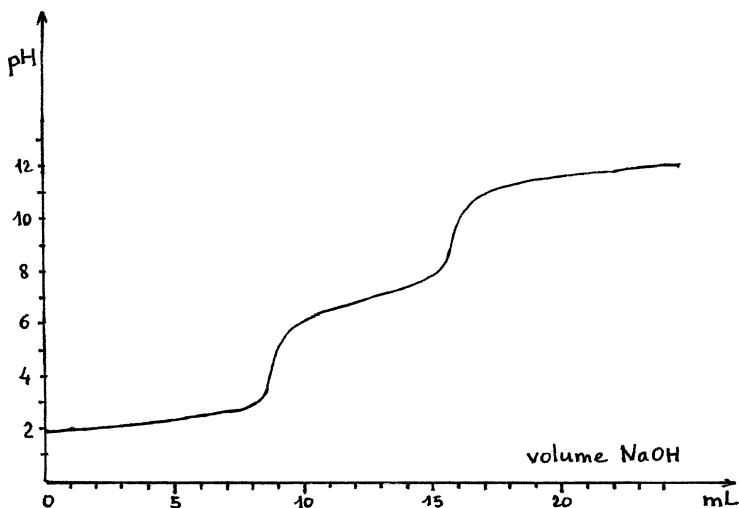


Figure 4 : Courbe de dosage du mélange d'acides - H_2SO_4 - H_3PO_4 - obtenu lors de l'attaque sulfurique d'un phosphate.

Soit V_1 le volume de soude correspondant au premier saut et V_2 celui correspondant au deuxième saut. Le volume $V_2 - V_1$ ayant neutralisé une acidité de H_3PO_4 , la concentration $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ en acide phosphorique dans le filtrat avant dilution est :

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10 \cdot 0,1 \cdot (V_2 - V_1) \cdot (20)^{-1} = 0,355 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le volume de soude qui a neutralisé H_2SO_4 restant est égal à $2V_1 - V_2$, et la concentration $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ en acide sulfurique, dans le filtrat avant dilution, est égale à :

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \cdot 0,1 \cdot (2V_1 - V_2) \cdot (2 \cdot 20)^{-1} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour déterminer le rendement de la réaction, afin de s'affranchir des variations de volume de la solution lors des différentes étapes de l'attaque sulfurique du phosphate (réaction, filtration, lavage) et de la connaissance exacte de la concentration de l'acide sulfurique de départ, nous éviterons de travailler en rapportant les concentration finales aux initiales. Il nous semble préférable de déterminer dans le filtrat, la concentration en H^+ provenant de l'acide phosphorique par rapport à la concentration totale en H^+ . La concentration totale en H^+ est égale à : $3C_{\text{H}_3\text{PO}_4} + 2C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et donc le rendement :

$$\rho = 3C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \left(3C_{\text{H}_3\text{PO}_4} + 2C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \right)^{-1} = 0,93$$