09/2005 National EXERCICE I. DE LA BAUXITE À L'ALUMINIUM (4 ps) Calculatrice interdite

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

En 2004 la production mondiale d'aluminium s'est élevée à 26 millions de tonnes. L'objectif de cet exercice est l'étude simplifiée du protocole industriel permettant la production de l'aluminium.

1. Première partie: extraction de l'alumine, matériau de base de l'aluminium

La bauxite, minerai qui contient principalement de l'alumine (de formule brute $Al_2O_{3(s)}$) est d'abord pulvérisée puis mélangée dans des autoclaves à une solution de soude qui permet de dissoudre l'alumine, tandis que les impuretés demeurées à l'état solide sont éliminées par lavage et filtration.
La solution restante est refroidie et on diminue son pH. On constate alors l'apparition d'un précipité d'alumine tri-hydratée de formule écrite de manière simplifiée $Al(OH)_{3(s)}$.
Ce précipité est porté à environ 1000°C dans des fours. Il reste alors de l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ pure, sous forme de poudre blanche.
D'après http://www.aac.aluminium.qc.ca

Données:
- Après la dissolution de l'alumine, la solution étant "très" basique, l'élément aluminium se retrouve sous la forme d'ions aluminate $Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$
- À des pH moins basiques il apparaît un précipité. L'état d'équilibre correspondant peut être modélisé par l'équation suivante :

$$Al(OH)_4^-{}_{(aq)} = Al(OH)_{3(s)} + HO^-{}_{(aq)} \quad \text{équation (1)}$$

La constante d'équilibre à 25 °C de cette équation est: $K = 1{,}0 \times 10^{-1}$

- La solubilité de l'alumine tri-hydratée $Al(OH)_{3(s)}$ diminue lorsque la température diminue.
- Le produit ionique de l'eau K_e à 25 °C vaut $1{,}0 \times 10^{-14}$.

1.1. Une expérience au lycée pour comprendre le procédé industriel

On se propose d'illustrer cette étape du procédé industriel en classe. On considère une solution limpide contenant des d'ions aluminate $Al(OH)_4^-$ de concentration molaire apportée $c = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}, en milieu "très" basique. On se place à 25 °C. On ajoute ensuite progressivement une solution concentrée d'acide et on constate l'apparition d'un précipité.

1.1.1. Écrire l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation (1).

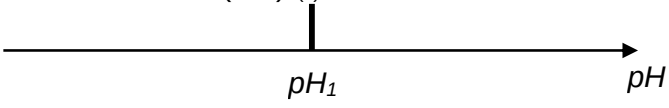
1.1.2. En déduire, en fonction de cette constante d'équilibre K et de la concentration molaire effective des ions aluminates $[Al(OH)_4^-]_{eq}$, la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[HO^-]_{eq}$ lorsque le précipité d'alumine trihydratée $Al(OH)_{3(s)}$ apparaît.

1.1.3. *Lors de l'ajout d'acide, on admet que, jusqu'à l'apparition du précipité, la concentration molaire effective des ions aluminates $[Al(OH)_4^-]_{eq}$ est restée égale à c (on négligera la variation de volume due à l'ajout d'acide).*
Calculer la valeur de la concentration molaire effective des ions hydroxyde lorsque le précipité de $Al(OH)_{3(s)}$ apparaît.

1.1.4. En déduire la valeur du *pH* de cette solution, notée pH_1.

1.1.5. Reproduire et compléter le diagramme suivant (figure 1) en indiquant uniquement le domaine d'existence de $Al(OH)_{3(s)}$.

Figure 1



1.2. Application au procédé industriel

1.2.1. En utilisant le résultat de cette dernière question, justifier l'intérêt de la diminution du pH de la solution basique mise en œuvre dans l'industrie.

1.2.2. *On accompagne la dilution, d'une diminution de température.*
Quel est l'intérêt de ce refroidissement ?

Deuxième partie: la transformation de l'alumine en aluminium

L'aluminium est tiré de l'alumine par réduction électrolytique qui s'effectue dans des cuves que traverse un courant continu à haute intensité (de l'ordre de 10^5 A sous une tension d'environ 4 V).
Les cuves sont revêtues de blocs de carbone qui forment la cathode.
Ces cuves contiennent un électrolyte en fusion qui dissout l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ qui y est apportée. Les anodes, constituées de carbone très pur, plongent dans l'électrolyte.
Par électrolyse, à une température d'environ 950 °C, l'alumine est transformée en aluminium et en oxygène.
L'aluminium liquide se dépose au fond de la cuve, où il est récupéré puis solidifié après refroidissement.

Données:
- La réaction de dissolution de l'alumine peut-être modélisée par l'équation chimique suivante:

$$Al_2O_{3(s)} = 2\ Al^{3+} + 3\ O^{2-}$$

- On admet que, dans cette phase, l'électrolyte, non aqueux, est constitué des ions suivants Al^{3+} et O^{2-}.
- Couples mis en jeu lors de l'électrolyse: $Al^{3+} / Al_{(s)}$; $O_{2\,(g)} / O^{2-}$
- La réaction d'électrolyse de l'alumine s'écrit: $4\ Al^{3+} + 6\ O^{2-} = 3\ O_{2\,(g)} + 4\ Al_{(s)}$
- Définition de l'intensité I: $I = \frac{Q}{\Delta t}$ où Q est la quantité d'électricité qui transite dans l'électrolyte durant la durée Δt.

Élément	*Al*	*O*	*H*
Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$)	*27,0*	*16,0*	*1,00*

2.1. D'après le texte quelle est l'action de l'électrolyte sur l'alumine introduite ?

2.2. Faire un schéma simplifié du circuit électrique montrant la cuve, la position et le nom des électrodes, l'électrolyte, le générateur, en précisant la polarité de ses bornes.

2.3. Durée de fonctionnement de l'électrolyseur.
On cherche la durée nécessaire Δt pour préparer, par électrolyse, une masse m d'aluminium, l'intensité du courant I étant constante.

2.3.1. Compléter le tableau d'avancement fourni sur le document 1 de l'annexe À RENDRE AVEC LA COPIE. En déduire l'expression littérale de la quantité d'électrons nécessaire à la production de la masse *m* d'aluminium.
2.3.2. Donner l'expression littérale de la quantité d'électricité *Q* consommée par l'électrolyseur jusqu'à son état final ?
2.3.3. *La masse m d'aluminium fabriqué est m = 1,08 tonnes et l'intensité du courant I de $1,0 \times 10^5$ A.*

Aide au calcul: $1,08 / 27,0 = 4,00 \times 10^{-2}$
$N_A.e = 1,0 \times 10^5$ C.mol^{-1} avec N_A constante d'Avogadro et e charge élémentaire

2.3.3.a. Calculer l'avancement final x_{fin} de l'électrolyse.
2.3.3.b. En déduire l'ordre de grandeur de la durée Δt en heures de l'électrolyse.

Aide au calcul: $3600 \approx 4,00 \times 10^3$

Annexe: document 1

	Avancement	$4\ Al^{3+}$	+ $6\ O^{2-}$	= $3\ O_{2\ (g)}$	+ $4\ Al_{(s)}$	Quantité (en mol) d'électrons échangés
État initial	0			0	0	0
État en cours de transformation	x					
État final	x_f					