Spécialité : De la bauxite à l'aluminium

Bac S 2005 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

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

Données utiles équation (1) : $\mathrm{Al(OH)_4^-\,(aq) = Al(OH)_3\,(s) + HO^-\,(aq)}$

Le solide $\mathrm{Al(OH)_3\,(s)}$ n'apparaît pas dans l'expression :

$$K = \frac{[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{Al(OH)_4^-}]_{\text{éq}}}$$

PIÈGE
Faire figurer $\mathrm{Al(OH)_3}$ au numérateur. Une espèce solide n'a pas de concentration en solution : elle compte pour 1 dans la constante d'équilibre.

1.1.2 En déduire la concentration $[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}$ à l'apparition du précipité, en fonction de K et de $[\mathrm{Al(OH)_4^-}]_{\text{éq}}$.

Dès que le premier grain de précipité apparaît, l'équilibre (1) est établi et l'expression de K s'applique :

$$[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = K \times [\mathrm{Al(OH)_4^-}]_{\text{éq}}$$

COMPRENDRE
Tant que la solution reste limpide, le solide est absent et l'équilibre (1) n'existe pas : la relation ne vaut qu'à partir de l'apparition du précipité.

1.1.3 Calculer la concentration des ions hydroxyde lorsque le précipité de $\mathrm{Al(OH)_3\,(s)}$ apparaît, en admettant que $[\mathrm{Al(OH)_4^-}]_{\text{éq}}$ est restée égale à c.

Données utiles $K = 1{,}0 \times 10^{-1}$; $c = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$$[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = K \times c = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 1{,}0 \times 10^{-1}$$

$$[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme K et c. La calculatrice est interdite : tous les calculs de l'exercice se font à la main, avec les puissances de dix et les aides au calcul.

1.1.4 En déduire la valeur du pH de cette solution, notée $\mathrm{pH_1}$.

Données utiles $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C ; $[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (1.1.3)

Produit ionique de l'eau : $K_e = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}$, donc

$$[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{-12}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$$\mathrm{pH_1} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = -\log\left(1{,}0 \times 10^{-12}\right)$$

$$\mathrm{pH_1} = 12$$

PIÈGE
Calculer $-\log[\mathrm{HO^-}] = 2$ et l'appeler pH. Le pH se calcule avec $[\mathrm{H_3O^+}]$; une solution basique a un pH supérieur à 7.

MÉTHODE
Sans calculatrice, $-\log(10^{-n}) = n$. On peut aussi écrire $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO^-}] = 14 - 2$.

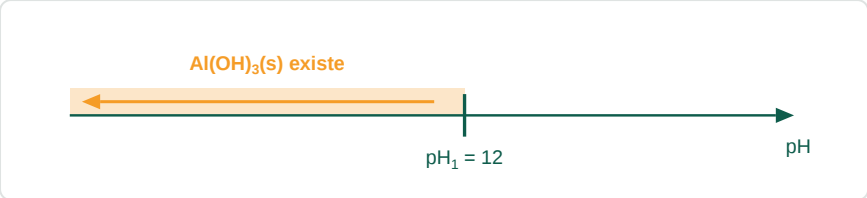
1.1.5 Reproduire et compléter le diagramme (figure 1) en indiquant uniquement le domaine d'existence de $\mathrm{Al(OH)_3\,(s)}$.

Le précipité apparaît quand le pH, en diminuant, atteint $\mathrm{pH_1}$. En dessous, $[\mathrm{HO^-}]$ est encore plus faible : le quotient de réaction $Q_r = \dfrac{[\mathrm{HO^-}]}{[\mathrm{Al(OH)_4^-}]}$ devient inférieur à K et la réaction (1) évolue dans le sens direct, celui de la formation du solide.

$\mathrm{Al(OH)_3\,(s)}$ existe pour $\mathrm{pH} \leqslant \mathrm{pH_1} = 12$: son domaine est à gauche de $\mathrm{pH_1}$.

PIÈGE
Placer le domaine du côté des pH élevés. En milieu très basique, l'aluminium reste dissous sous forme d'ions aluminate ; le solide n'existe que du côté moins basique.

COMPRENDRE
Pour un solide, on parle de domaine d'existence, avec une frontière nette : il est présent ou absent. La position de la frontière dépend de la concentration c.



1.1.5 · Figure 1 complétée : domaine d'existence du précipité

1.2.1 Justifier l'intérêt de la diminution du pH de la solution basique mise en œuvre dans l'industrie.

Après l'attaque de la bauxite par la soude, l'aluminium est dissous sous forme d'ions $\mathrm{Al(OH)_4^-}$ et les impuretés solides ont été éliminées par filtration. En abaissant le pH sous $\mathrm{pH_1}$, on entre dans le domaine d'existence de $\mathrm{Al(OH)_3\,(s)}$.

La diminution du pH fait précipiter l'aluminium sous forme de $\mathrm{Al(OH)_3\,(s)}$, que l'on peut alors séparer de la solution.

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

Données utiles la solubilité de $\mathrm{Al(OH)_3\,(s)}$ diminue lorsque la température diminue.

À froid, $\mathrm{Al(OH)_3}$ est moins soluble : une plus grande part de l'aluminium quitte la solution sous forme solide.

Le refroidissement augmente la quantité de précipité récupérée, donc le rendement de l'extraction.

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

L'électrolyte en fusion dissout l'alumine, qui se dissocie en ions selon $\mathrm{Al_2O_3\,(s) = 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-}}$.

L'électrolyte dissout l'alumine et libère les ions $\mathrm{Al^{3+}}$ et $\mathrm{O^{2-}}$, mobiles.

COMPRENDRE
Sans cette dissolution, pas d'électrolyse : dans le solide, les ions sont immobiles et le courant ne passe pas. Dissoute, l'alumine fournit les porteurs de charge à environ 950 °C.

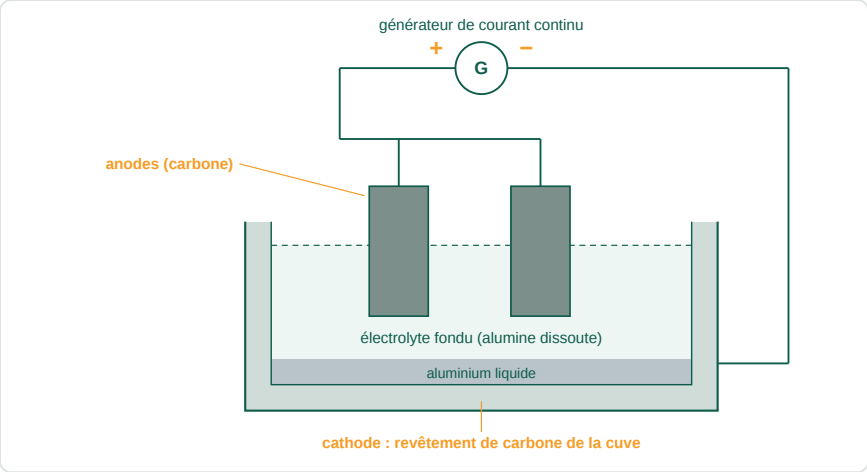
2.2 Faire un schéma simplifié du circuit électrique montrant la cuve, la position et le nom des électrodes, l'électrolyte, le générateur et la polarité de ses bornes.

À la cathode se produit la réduction $\mathrm{Al^{3+} + 3\,e^- = Al}$: elle reçoit les électrons, elle est donc reliée à la borne $-$ du générateur. C'est le revêtement de carbone de la cuve.

À l'anode se produit l'oxydation $\mathrm{2\,O^{2-} = O_2\,(g) + 4\,e^-}$: les anodes de carbone, plongées dans l'électrolyte, sont reliées à la borne $+$.

Anodes plongeantes reliées à la borne $+$; cuve (cathode) reliée à la borne $-$.

PIÈGE
Reprendre les signes d'une pile. Dans un électrolyseur, c'est le générateur qui impose le sens du courant : l'anode (oxydation) est reliée à la borne $+$, la cathode (réduction) à la borne $-$.



2.2 · Schéma simplifié de la cuve d'électrolyse

2.3.1 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe. En déduire l'expression littérale de la quantité d'électrons nécessaire à la production de la masse m d'aluminium.

Données utiles $4\,Al^{3+} + 6\,O^{2-} = 3\,O_2\,(g) + 4\,Al\,(s)$

Demi-équations : $(Al^{3+} + 3\,e^- = Al) \times 4$ et $(2\,O^{2-} = O_2 + 4\,e^-) \times 3$.
L'équation de l'électrolyse met donc en jeu 12 électrons : pour un avancement x, $n(e^-) = 12x$.

D'après le tableau, $n(Al) = 4x$, d'où $n(e^-) = 3\,n(Al)$. Or $n(Al) = \dfrac{m}{M(Al)}$.

$$n(e^-) = \frac{3\,m}{M(Al)}$$

MÉTHODE
Pour remplir la colonne des électrons, écrire les deux demi-équations et les multiplier pour égaliser les électrons cédés et captés : ce nombre commun (ici 12) multiplie l'avancement.

	Avancement	4 Al^{3+}	+ 6 O^{2-}	= 3 O_2(g)	+ 4 Al(s)	Électrons échangés (mol)
État initial	0	n_1	n_2	0	0	0
En cours	x	$n_1 - 4x$	$n_2 - 6x$	$3x$	$4x$	$12x$
État final	x_f	$n_1 - 4x_f$	$n_2 - 6x_f$	$3x_f$	$4x_f$	$12x_f$

2.3.1 · Document 1 de l'annexe, complété (en orange)

2.3.2 Donner l'expression littérale de la quantité d'électricité Q consommée par l'électrolyseur jusqu'à son état final.

Une mole d'électrons porte, en valeur absolue, la charge $N_A \times e$. À l'état final, $n(e^-) = 12\,x_f$:

$$Q = n(e^-) \times N_A \times e = 12\,x_f \times N_A \times e$$

COMPRENDRE
Le produit $N_A \times e$ est la constante de Faraday F, proche de $10^5\ C \cdot mol^{-1}$: on écrit aussi $Q = n(e^-) \times F$.

2.3.3 a. Calculer l'avancement final x_{fin} de l'électrolyse. b. En déduire l'ordre de grandeur de la durée t de l'électrolyse, en heures.

Données utiles $m = 1{,}08$ t ; $I = 1{,}0 \times 10^5$ A ; $M(\text{Al}) = 27{,}0$ g · mol^{-1} ; $N_A \times e = 1{,}0 \times 10^5$ C · mol^{-1} ; aides : $\dfrac{1{,}08}{27{,}0} = 4{,}00 \times 10^{-2}$ et $3600 \approx 4{,}00 \times 10^3$

a. $n(\text{Al}) = 4\,x_{\text{fin}} = \dfrac{m}{M(\text{Al})}$ avec $m = 1{,}08$ t $= 1{,}08 \times 10^6$ g :

$$x_{\text{fin}} = \frac{m}{4\,M(\text{Al})} = \frac{1{,}08 \times 10^6}{4 \times 27{,}0} = \frac{4{,}00 \times 10^{-2} \times 10^6}{4} = 1{,}00 \times 10^4 \text{ mol}$$

b. $I = \dfrac{Q}{t}$ donc $t = \dfrac{Q}{I} = \dfrac{12\,x_{\text{fin}} \times N_A \times e}{I}$

$$t = \frac{12 \times 1{,}00 \times 10^4 \times 1{,}0 \times 10^5}{1{,}0 \times 10^5} = 1{,}2 \times 10^5 \text{ s}$$

En heures : $t = \dfrac{1{,}2 \times 10^5}{3600} \approx \dfrac{1{,}2 \times 10^5}{4{,}00 \times 10^3} = 30$ h

$x_{\text{fin}} = 1{,}00 \times 10^4$ mol ; $t \approx 30$ h, soit un peu plus d'une journée.

PIÈGE
Laisser la masse en tonnes ou la convertir en kilogrammes. La masse molaire est en g · mol^{-1} : il faut m en grammes, soit $1{,}08 \times 10^6$ g.

COMPRENDRE
Le sujet demande un ordre de grandeur : l'aide $3600 \approx 4{,}00 \times 10^3$ donne 30 h, la division exacte donnerait 33 h. Les deux réponses sont de l'ordre de la trentaine d'heures.