Concours National Commun 2018

LA CHIMIE DE L'INDIUM

Filiere MP

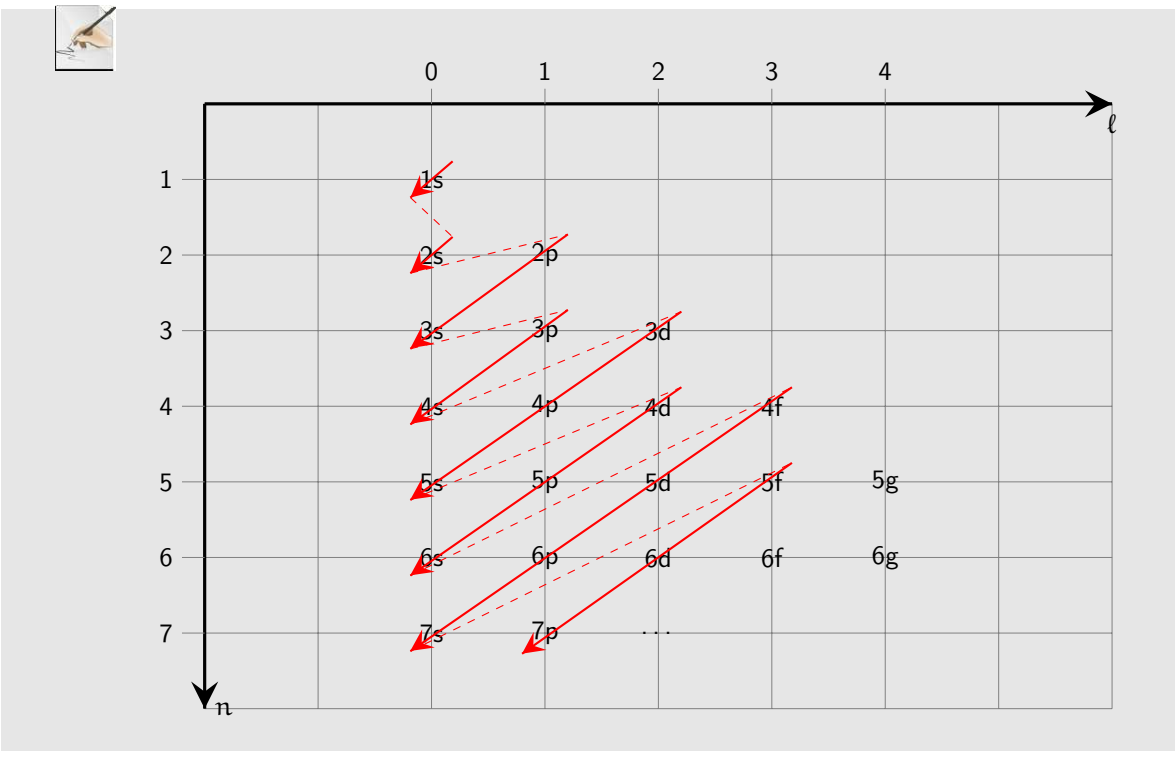
1 Structure atomique

1.1.

- Règle de Hund :
  Quand le nombre d'électrons est insuffisant pour saturer un niveau d'énergie dégénéré([1]), l'état le plus stable (basse énergie) est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques (m_ℓ maximum), les spins d'électrons non appariés étant parallèles.

- Règle de Pauli :
  dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir les quatres nombres quantiques identiques ([2]) ...

- Règle de Klechkowsky :
  Le remplissage des orbitales atomiques se fait dans l'ordre des $(n+\ell)$ croissants. Pour les mêmes valeurs $(n+\ell)$, le remplissage se fair selon n croissant...le remplissage des orbitales atomiques se fait dans le sens des énergies croissantes...



1.2. La configuration électronique([3]) de l'indium :

$$\boxed{In : [Kr]5s^2 4d^{10} 5p^1}$$

1. Un niveau d'énergie qui correspond à plusieurs états quantiques.
2. Deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique
3. La configuration électronique d'un élément est la répartition des électrons dans les orbitales atomique à l'état fondamental.

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

Le numéro atomique :

$$\boxed{Z_{In} = Z_{Kr} + 2 + 10 + 1 = 49}$$

La couche de valence est : $5s^2 5p^1 \quad \Rightarrow \quad In \in 5^{ème}$ période (ou ligne).
Le numéro de la colonne est : $2 + 10 + 1 = 13$; $\quad In \in 13^{ème}$ colonne (groupe ou famille).

1.3. Le nombre d'électrons de valence est :$2 + 1 = 3$.

A ne pas confondre avec le cas des éléments de transition([a]) où on tient compte des électrons des orbitales atomiques d.
Exemple : le fer $_{26}Fe$

La configuration électronique est : $[Ar]4s^2 3d^6$ $\begin{cases} \text{le numéro de la colonne est : } 2+6=8 \\ \text{le numéro de la ligne est : } 4 \\ \text{le nombre d'électrons de valence est : } 2+6=8 \end{cases}$

a. Éléments dont les orbitales atomiques d sont partiellement remplies

La couche externe présente (au moins) un électron célibataire (électron non apparié 5p) : In est, donc, paramagnétique.

1.4. Configurations électroniques des ions indiums :

$$\begin{array}{rcll} In^+ & : & [Kr]5s^2 4d^{10} & \text{Ion hypoindeux} \\ In^{2+} & : & [Kr]5s^1 4d^{10} & \text{Ion indeux} \\ In^{3+} & : & [Kr]4d^{10} & \text{Ion indique} \end{array}$$

Les orbitales atomiques de In^{3+} sont totalement remplies, c'est, donc, l'ion le plus stable des trois. Par conséquent In^{3+} est l'ion le plus fréquent dans la nature.

1.5. C'est l'électron $5p^1$ qui est non apparié([4]), cette électron correspond à l'état :

$$\boxed{n = 5, \quad \ell = 1, \quad m_\ell = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad \text{et} \quad m_s = \pm\frac{1}{2}}$$

$\ell = 1$ correspond aux seules orbitales atomiques type p (*principal*).

Dans cette question il y a une erreur de frappe, il s'agit des nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) au lieu du quadruplet (n, m, m_ℓ, m_s).

4. Electrons non appariés ou électrons célibataires.

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

Nombres quantiques

L'état quantique d'un électron est caractérisé par une fonction d'onde ψ_{n,ℓ,m,m_s} :

- n : nombre quantique principale. Il caractérise la couche et donne l'extension des orbitales atomiques.

$$n \in \mathbb{N}^*$$

- ℓ : nombre quantique secondaire. Il caractérise la sous-couche et donne le type des orbitales atomiques.

$$0 \leqslant \ell \leqslant n-1 \quad : \quad \begin{cases} \ell = 0 : \text{orbitale atomique type } \ s \\ \ell = 1 : \text{orbitale atomique type } \ p \\ \ell = 2 : \text{orbitale atomique type } \ d \\ \ldots \end{cases}$$

- m : nombre quantique magnétique. Le nombre de valeurs de m définit le nombre de cases quantique dans chaque orbitale atomique.

$$-\ell \leqslant m \leqslant \ell \quad ; \quad \text{soit } \ (2\ell+1) \text{ valeurs de } \ m$$

- m_s : nombre quantique magnétique de spin.

$$m_s = \pm\frac{1}{2}$$

1.6. Pour les isotopes([5]), le nombre de proton reste inchangé :

$$\boxed{Z_1 = Z_2 = 49} \qquad \text{et} \qquad \begin{cases} \boxed{A_1 = 113} \\ \boxed{A_2 = 115} \end{cases}$$

Si on désigne par x_i l'abondance isotopique du noyau ${}^{A_i}_{Z_i}In$, alors :

$$\left| \begin{array}{l} x_1 M_1 + x_2 M_2 = M(In) \\ \\ x_1 + x_2 = 1 \end{array} \right. \Rightarrow \left| \begin{array}{l} \boxed{x_1 = \dfrac{M_2 - M(In)}{M_2 - M_1} = 5\%} \\ \\ \boxed{x_2 = \dfrac{M(In) - M_1}{M_2 - M_1} = 95\%} \end{array} \right.$$

${}^{115}_{49}In$ est le plus *abondant* des deux isotopes([6]).

Composition : $\begin{cases} \text{Nombre de protons } \boxed{P = 49} \\ \text{Nombre de neutrons } \boxed{N = 115 - 49 = 66} \end{cases}$

1.7.

B, $A\ell$, Ga et In sont de la même famille : ils appartiennent à la même colonne ($13^{\text{ème}}$). Leurs numéros atomiques sont telle que :

$$Z_{In} > Z_{Ga} > Z_{A\ell} > Z_B$$

B
$A\ell$
Ga
In
$r_a \downarrow \quad \uparrow E_{i1}$

Deux éléments sont de la même famille s'ils ont la même structure électronique externe ! C'est à dire s'ils ont le même nombre d'électrons de valence.

5. Même nombre de protons, mais nombre de neutrons différents.
6. La durée de vie = $4,41 \times 10^{14}$ ans

Concours National Commun — Session 2018 — http://cpgemaroc.com

1.7.1. En général :

- Le rayon atomique([7]) r_a croit avec le numéro atomique Z le long d'une famille.
- L'énergie de la première ionisation E_{i1} décroît avec le numéro atomique Z croit pour une même famille.

Conséquence :

$$\boxed{r_{In} > r_{Ga} > r_{A\ell} > r_B \quad \text{et} \quad E_{i1}(In) < E_{i1}(Ga) < E_{i1}(A\ell) < E_{i1}(B)}$$

Soient :

Élément chimique	B	$A\ell$	Ga	In
Rayon atomique (r_a en pm)	88	143	153	167
Énergie de la première ionisation (E_{i1} en kJ.moℓ^{-1})	801	579	578	558

Plus le nuage électronique est étendu (le rayon atomique augmente), plus il est facile d'arracher un électron de la couche externe (moins lié au noyau) : l'énergie de la première ionisation et le rayon atomique varient dans le sens opposé.

1.7.2. Dans l'atome de bore, les électrons sont très proche du noyau, il sont *fortement attirés* par ce dernier et, donc, difficile de les arracher facilement : ce qui demande une énergie d'ionisation importante (*justification de la plus grande valeur attribuée à l'atome de bore*).

1.8.

1.8.1.

λ (nm)	303,94	325,61	325,86	410,18	451,13
Domaine du spectre électromagnétique	ULTRA VIOLET			VISIBLE	

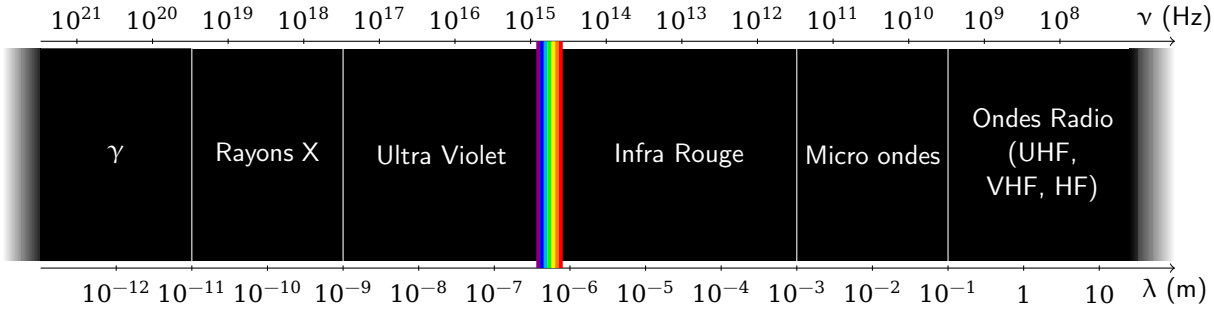
1.8.2.

$$\boxed{E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1241,25}{\lambda(\text{nm})}\,(\text{eV})}$$

λ (nm)	303,94	325,61	325,86	410,18	451,13
E (eV)	4,08	3,81	3,81	3,03	2,75

1.8.3. Les quatres premières radiations sont dans le domaine d'ultra-violet, alors que les deux dernières sont distinguable et qui appartiennent au domaine du visible (*raies indigo découvertes par les deux chimistes allemands précités dans le texte*) : d'où la nomination de l'élément In (INDIUM).

Spectre électromagnétique (à titre indicatif) :



7. C'est la distance moyenne entre le noyau et la frontière du nuage électronique.

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

2 Structure cristalline

2.1. Les atomes d'oxygène occupent certains sites tétrahédrique : la coordinance (*nombre de motifs les plus proches voisins dans la maille*) est, alors, égale à 4.

2.2. La proportion d'atomes d'oxygène (*nombre d'atomes d'oxygène qui appartiennent en propre à la maille*) :
Dans une structure cubique à faces centrée, il y a 8 sites tétrahédriques et les atomes d'oxygène occupent les 8 sites en laissant $\frac{1}{4}$ vacant, soit : $N(O) = 8 - \frac{1}{4} \times 8 = 6$ atomes d'oxygène par maille partielle=1/8 maille complète.

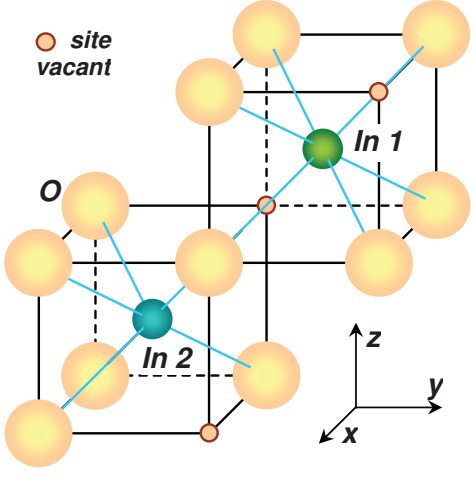
> Ce nombre apparaît clairement si on considère la Figure 1-2 qui correspond au un huitième de la maille : La maille completes contient, alors $6 \times 8 = 48$.

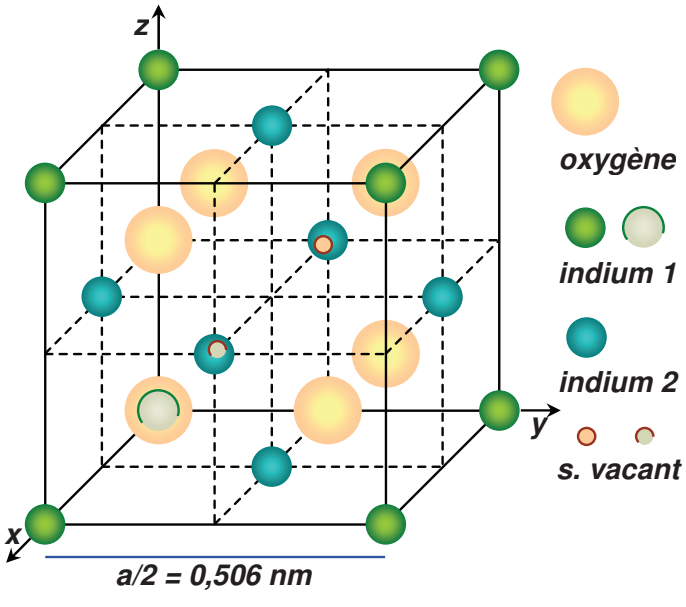
2.3. Les 6 atomes d'oxygène (de la question 2.2.) appartiennent au $\left(\frac{1}{8}\right)^{\text{ème}}$ de la maille In_2O_3 (*maille partielle*), alors que le nombre des atomes d'oxygène qui appartiennent à la maille *complète* est $8 \times 6 = 48$.
La proportion d'atomes d'indium est :

$$N(In) = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\substack{\text{8 atomes aux sommets} \\ \text{partagés entre 8 mailles} \\ \text{1 Indium}}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\substack{\text{6 atomes aux centres des faces} \\ \text{partagés entre 2 mailles} \\ \text{3 Indiums}}} = 4$$

Soit $8 \times 4 = 32$ atomes d'indium qui appartiennent à la maille *complète*. La formule de la maille d'oxyde est, donc, $In_{32}O_{48}$.([8])

> On pourra utiliser une autre démarche, en distinguant séparément les deux types d'environnement de l'indium, In 1 et In 2 (La Figure du texte est en blanc et noire ! !).
> Avec la figure originale en couleur([a])
>
> a. Thèse de Gérard Legeay (Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation,structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV) sur le site http ://www.archives-ouvertes.fr





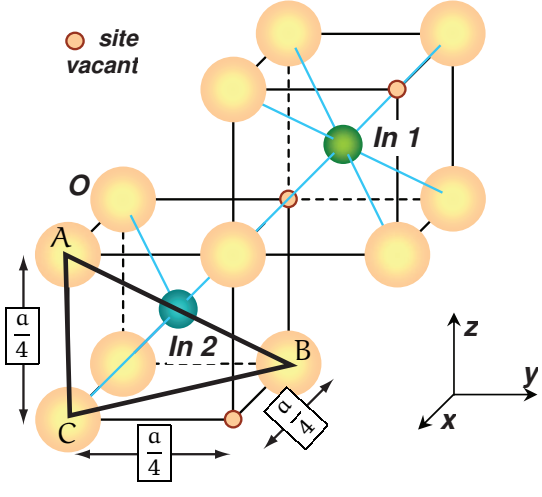
8. On pourra raisonner sur le rapport des proportion $\frac{N(In)}{N(O)} = \frac{2}{3}$

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

La maille (partielle) compte $8 \times \frac{1}{8} = 1$ *indium de type 1* ($In\,1$) *et* $6 \times \frac{1}{2} = 3$ *indiums de type 2* ($In\,2$). *Soit* $8 \times 1 + 8 \times 3 = 32$ *indium par maille.*

Les deux descriptions précédentes sont, alors, en accord, on pourra adopter l'une ou l'autre pour décrire la structure de l'oxyde d'indium.

2.4. Distance inter-atomique :



$$AB^2 = AC^2 + CB^2 = (2d_{O-In})^2$$

$$2d_{O-In} = AB = \sqrt{AC^2 + CB^2}$$

$$AC = \frac{a}{4}$$

$$CB^2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2 = 2\left(\frac{a}{4}\right)^2$$

$$2d_{O-In} = \sqrt{3} \times \frac{a}{4}$$

$$d_{O-In} = \sqrt{3} \times \frac{a}{8}$$

$$\boxed{d_{O-In} = 0,219\,nm}$$

2.5. $d_{O-In} \simeq d_X(O-In)$ et $d_{i,O-In} \simeq d_X(O-In)$: On peut, donc, considérer en bonne approximation qu'il y a tangence entres les deux atomes et que la liaison $O-In$ est covalente.
En bonne approximation, les deux descriptions du début du texte sont, alors, en accord ; on pourra adopter l'une ou l'autre pour décrire la structure de l'oxyde d'indium.(*résultat précédent* !)

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

3 Réactivité dans l'air

3.1. Différentes réactions possibles pour 1 mole d'$O_{2(g)}$:

$$\begin{aligned}
In_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} &= InO_{(s)} && \text{Formation du \underline{monoxyde} d'indium}\\
2In_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} &= In_2O_{(s)} && \text{Formation du \underline{sous-oxyde} d'indium}\\
2In_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} &= In_2O_{3(s)} && \text{Formation du \underline{sesquioxyde} d'indium}
\end{aligned}$$

La meilleure façon de prévoir la formation des seuls oxydes InO, $In_2O_{(s)}$ et $In_2O_{3(s)}$ est d'utiliser une sorte d'acts élémentaires entre l'ion oxygène O^{2-} et les ions simples d'indium sont In^{3+}, In^{2+} et In^{+} données par le texte (Cf. 1.4.) :

$$\text{L'ion oxygène } O^{2-} \quad \text{avec} \quad \left\langle \begin{array}{l} 2/3In^{3+} \quad \text{donne} \quad In_2O_{3(s)} \\ In^{2+} \quad \text{donne} \quad InO_{(s)} \\ 2In^{+} \quad \text{donne} \quad In_2O_{(s)} \end{array} \right.$$

Les oxydes InO et In_2O sont obtenus par une réduction contrôlée du trioxyde In_2O_3.
In_2O est instable et se dissocie totalement.

3.2. A température ambiante, la forme anhydre de l'oxyde majoritaire In_2O_3 est la plus stable ($\Delta_f H^o = -926\,kJmo\ell^{-1}$). L'indium In se couvre d'une couche mince protectrice d'oxyde d'indium In_2O_3([9]) (*passivation*)([10]). Les réactions de combustion sur un morceau d'indium sont, alors, bloquées *cinétiquement*.

D'après la question 1.4. , In^{3+} est l'ion indium le *plus stable*. Par conséquent, In_2O_3 est l'oxyde *majoritaire* et sa réaction de formation est prépondérante :

$$2In + 3/2O_2 = In_2O_3$$

L'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^o = \Delta_f H^o(In_2O_{3(s)}) = -926,0\,kJmo\ell^{-1} < 0$. La réaction est, donc, exothermique : à température ambiante, on favorise la formation de l'oxyde (*oxyde stable*) (loi de Van'thoff([a])).

a. Tout augmentation de température, à pression constante, entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique

9. L'indium est utilisé pour augmenter la résistance à la corrosion de certains matériaux grace à cette couche mince protectrice.

10. La passivation est le processus de traitement chimique par lequel la condition électrochimique de la passivité est obtenue à la surface des alliages métallique. La passivité est l'état dans lequel la réactivité chimique est minimisée dans des conditions environnementales spéciales, de sorte que le métal présente un taux de corrosion très faible

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

4 L'indium en solution aqueuse

4.1.

Espèce chimique	$In_{(s)}$	$In^{3+}_{(aq)}$	$In_2O_{3(s)}$
Nombre d'oxydation de l'indium	0	+III	+III

4.2. On classe les espèces par nombre d'oxydation croissant et ceux qui ont le même nombre d'oxydation présente une frontière pH_f. On a deux frontières redox (+III/0) et une frontière acide base (+III/ + III).

- <u>Frontières redox</u> : : couples $In^{3+}_{(aq)}/In_{(s)}$ et $In_2O_{3(s)}/In_{(s)}$

$$\underset{+III}{In^{3+}_{(aq)}} \overset{E_{In^{3+}_{(aq)}/In_{(s)}}}{- - - - - - - - -|- - - - - - - -} \underset{0}{In_{(s)}}$$

$$\boxed{In^{3+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons In^{+}_{(aq)}}$$

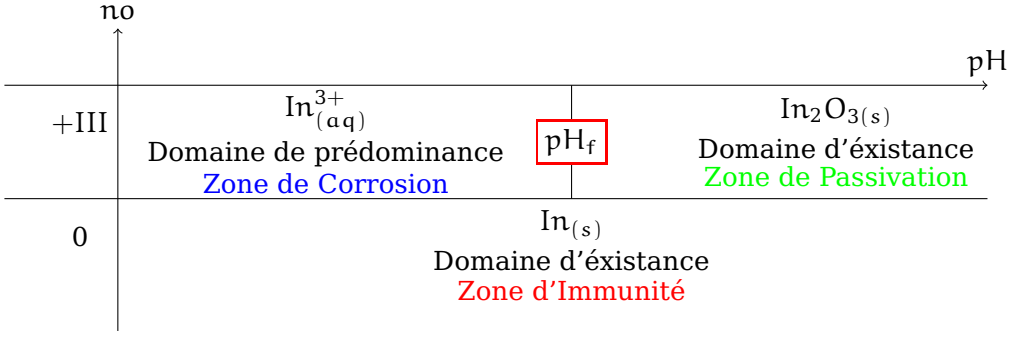
$$\underset{+III}{In_2O_{3(s)}} \overset{E_{In_2O_{3(s)}/In_{(s)}}}{- - - - - - - - -|- - - - - - - -} \underset{0}{In_{(s)}}$$

$$\boxed{In_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2In_{(s)} + 3H_2O}$$

- <u>Frontière acido-basique</u> : : couple $In^{3+}_{(aq)}/In_2O_{3(s)}$

$$\underset{+III}{In^{3+}_{(aq)}} \overset{pH_f}{- - - - - - -\|- - - - - - -} > \underset{+III}{In_2O_{3(s)}}$$

$$\boxed{In^{3+}_{(aq)} + 3/2H_2O \rightleftharpoons 1/2In_2O_{3(s)} + 3H^+}$$



Espèce chimique	$In_{(s)}$	$In^{3+}_{(aq)}$	$In_2O_{3(s)}$
Le domaine correspondant	C	A	B

4.3. Potentiel standard E^o_5 du couple $In^{3+}_{(aq)}/In_{(s)}$:

$$\begin{array}{rcll} In^{3+}_{(aq)} + 3e^- & \rightleftharpoons & In_{(s)} & (5) \quad \Delta_rG^o_5 = -3\mathcal{F}E^o_5 \\ In^{3+}_{(aq)} + 2e^- & \rightleftharpoons & In^{+}_{(aq)} & (1) \quad \Delta_rG^o_1 = -\mathcal{F}E^o_1 \\ In^{+}_{(aq)} + e^- & \rightleftharpoons & In_{(s)} & (2) \quad \Delta_rG^o_2 = -\mathcal{F}E^o_2 \end{array}$$

$$(5) = (1) + (2) \quad \Rightarrow \quad \Delta_rG^o_5 = \Delta_rG^o_1 + \Delta_rG^o_3 \quad \Rightarrow \quad 3\mathcal{F}E^o_5 = 2\mathcal{F}E^o_1 + \mathcal{F}E^o_2$$

$$\boxed{E^o_5 = \frac{2E^o_1 + E^o_2}{3} = -0,34\,V}$$

On trouvera la même expression si on considère l'égalité des potentiels de NERNST $E_1 = E_2 = E_5$.
Pour une demi-équation :

$$\alpha Ox + ne^- \rightleftharpoons \beta Red$$

Le potentiel de Nernst :

$$E_{Ox/Red} = E^o_{Ox/Red} + \frac{RTln(10)}{n\mathcal{F}}\ell og\left(\frac{a^\alpha_{Ox}}{a^\beta_{Red}}\right)$$

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

Dans notre cas (à 298 K) :

$$\begin{aligned}
E_5 &= E_5^o + \frac{0,06}{3}\ell og[In^{3+}_{(aq)}] \quad ou \quad 3E_5 = 3E_5^o + 0,06\ell og[In^{3+}_{(aq)}] \\
E_1 &= E_1^o + \frac{0,06}{2}\ell og\frac{[In^{3+}_{(aq)}]}{[In^{+}_{(aq)}]} \quad ou \quad 2E_1 = 2E_1^o + 0,06\ell og\frac{[In^{3+}_{(aq)}]}{[In^{+}_{(aq)}]} \\
E_2 &= E_2^o + \frac{0,06}{1}\ell og[In^{+}_{(aq)}] \quad ou \quad E_2 = E_2^o + 0,06\ell og[In^{+}_{(aq)}] \\
3E_5 &- E_2 - 2E_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_5^o = \frac{2E_1^o + E_2^o}{3} = -0,34\,V}
\end{aligned}$$

Diagramme de LATIMER :

$$\boxed{0} \xrightarrow{E_2^o = E^o_{+I/0}} \boxed{+I} \xrightarrow{2E_1^o = 2E^o_{+III/+I}} \boxed{+III}$$

$$\xrightarrow{3E^o_{+III/0} = E^o_{+I/0} + 2E^o_{+III/+I}}$$

$$\boxed{3E_5^o = E_2^o + 2E_1^o}$$

À partir du diagramme : couple A/C

$$E_{In^{3+}_{(aq)}/In_{(s)}} = E_5^o + \frac{0,06}{3}\ell og[In^{3+}_{(aq)}]$$

Soit, avec $E_{In^{3+}_{(aq)}/In_{(s)}} = -0,42\,V$ et $[In^{3+}_{(aq)}] = 10^{-4}\,mo\ell L^{-1}$

$$-0,42 = E_5^o + \frac{0,06}{3}\ell og[In^{3+}_{(aq)}] - \frac{4}{3} \times 0,06 \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_5^o = -0.34\,V}$$

4.4. D'après les données, on constate que $In^{+}_{(aq)}$ est amphotère redox([11]). Le diagramme de prédominance redox montre que $In^{+}_{(aq)}$ occupe deux domaines disjoints : cette espèce est, donc très réactif, instable, ce qui entraîne sa dismutation pour se transformer en espèces stables $In^{3+}_{(aq)}$ et $In_{(s)}$.

$$\begin{aligned}
In^{3+}_{(aq)} + 2e^- &\rightleftharpoons In^{+}_{(aq)} \quad (a) \quad \Delta_r G_a^o = -2\mathcal{F}E_1^o \\
In^{+}_{(aq)} + e^- &\rightleftharpoons In_{(s)} \quad (b) \quad \Delta_r G_b^o = -\mathcal{F}E_2^o
\end{aligned}$$

- Réaction de dismutation :

$$[2 \times (b) - (a)] \quad \text{donne :} \quad \boxed{3In^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2In_{(s)} + In^{3+}_{(aq)}} \quad (d)$$

- Constante d'équilibre K_d :

$$[2 \times (b) - (a)] = [(d)] \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G_d^o = 2\Delta_r G_b^o - \Delta_r G_a^o$$

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} Ln K_d = 2\,(E_2^o - E_1^o) = 0,06 \times \ell og K_d$$

$$\boxed{K_d = 10^{\frac{2}{0,06}(E_2^o - E_1^o)} = 10^{+10}.}$$

11. $In^{+}_{(aq)}$ est oxydant dans le couple $In^{+}_{(aq)}/In_{(s)}$ et réducteur dans le couple $In^{3+}_{(aq)}/In^{+}_{(aq)}$

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

4.5. Afin d'étudier la stabilité de l'hydroxyde $In(OH)_{3(s)}$, on envisage la réaction d'équation bilan :

$$In_2O_{3(s)} + 3H_2O_{3(\ell)} \rightleftharpoons 2In(OH)_{3(s)} \qquad (1)$$

4.5.1. Grandeurs thermodynamiques de la réaction (1) :

▷ Enthalpie standard : $\Delta_r H_1^o = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^o$

$$\Delta_r H_1^o = 2\Delta_r H_f^o\left(In(OH)_{3(s)}\right) - \Delta_r H_f^o\left(In_2O_{3(s)}\right) - 3\Delta_r H_f^o\left(H_2O_{3(\ell)}\right) \boxed{= -7,40\,kJmo\ell^{-1}}$$

$$\Delta_r H_1^o < 0 \quad \Rightarrow \quad \textit{réaction exothermique.}$$

▷ Entropie standard : $\Delta_r S_1^o = \sum_i \nu_i S_i^o$

$$\Delta_r S_1^o = 2S^o\left(In(OH)_{3(s)}\right) - S^o\left(In_2O_{3(s)}\right) - 3S^o\left(H_2O_{3(\ell)}\right) \boxed{= -108,8\,JK^{-1}mo}\ell^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^o < 0 \quad \Rightarrow \quad \textit{diminution du désordre}$$

▷ Enthalpie libre standard : $\Delta_r G_1^o = \Delta_r H_1^o - T\Delta_r S_1^o$

$$\boxed{\Delta_r G_1^o(298\,K) = \Delta_r H_1^o - T\Delta_r S_1^o = 25,02\,kJmo\ell^{-1}}$$

4.5.2. Quotient de la réaction :

$$Q_1 = \frac{a^2_{In(OH)_{3(s)}}}{a^3_{H_2O_{(\ell)}} \times a_{In_2O_{3(s)}}}$$

Les constituants sont tous en phases condensées et l'activité d'un constituant en phase condensée est égale à 1.

Le quotient de la réaction (1) :

$$\boxed{Q_1 = 1}$$

$$\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^o + RTlnQ_1 = \Delta_r G_1^o > 0$$

La condition d'évolution spontanée à T et p *constantes* (avec ξ l'avancement de la réaction) :

$$\boxed{\Delta_r G_1 \times d\xi < 0 = \Delta_r G_1^o \times d\xi < 0}$$

Donc, l'équilibre (1) va évoluer dans le *sens inverse* ; sens de transformation de $In(OH)_{3(s)}$: $In(OH)_{3(s)}$ est, donc, instable thermodynamiquement ; ce qui explique son absence dans le diagramme $E-pH$ proposé !.

Si on travail avec l'affinité chimique $\mathcal{A}_1$, la condition d'évolution à T et p *constantes* s'écrit alors :

$$\boxed{\mathcal{A}_1 \times d\xi > 0} \quad \text{avec} \quad \mathcal{A}_1 = -\Delta_r G_1$$

Dans cette question :

$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_1^o - RT\ln Q_1 = \mathcal{A}_1^o = -\Delta_r G_1^o = -25,02\,kJmo\ell^{-1} < 0$$

et

$$\mathcal{A}_1^o \times d\xi > 0 \quad \Rightarrow \quad d\xi < 0$$

ξ diminue et l'équilibre évolue dans le sens indirect, $In(OH)_{3(s)}$ est, donc, instable thermodynamiquement.

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

4.6. Propriété acido-basique([12]) de l'ion $In^{3+}_{(aq)}$

En premier lieu on pourra penser à l'équilibre de précipitation et la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

$$\begin{aligned} In^{3+}_{(aq)} + 3OH^- &\rightleftharpoons In(OH)_{3(s)} \\ 2H_2O &\rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \end{aligned}$$

La réaction acido-basique s'écrit, alors :

$$In^{3+}_{(aq)} + 6H_2O \rightleftharpoons In(OH)_{3(s)} + 3H_3O^+ \quad ; \quad \text{couple} \quad \left(In^{3+}_{(aq)}/In(OH)_{3(s)}\right)$$

Or d'après la question 4.5.2., $In(OH)_{3(s)}$ est instable :

$$2In(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons In_2O_{3(s)} + 3H_2O_{3(\ell)} \qquad (-1)\ ;\ K_{eq}(298\,K) = \exp\frac{\Delta_r G_1^o}{RT} = 2,43.10^4$$

On en déduit, l'équilibre acido-basique (*réaction prépondérante*) pour 1 mole de $In^{3+}_{(aq)}$:

$$\boxed{In^{3+}_{(aq)} + \frac{3}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}In_2O_{3(s)} + 3H^+} \quad ; \quad \text{couple} \quad \left(In^{3+}_{(aq)}/In_2O_{3(s)}\right)$$

$In^{3+}_{(aq)}$ est, donc un acide dans le couple (*majoritaire*) $In^{3+}_{(aq)}/In_2O_{3(s)}$ (A/B) de constante d'acidité K_a qu'on détermine à partir de la frontière $pH_f = 3,8$:

$$K_a = \frac{[H^+]^3}{[In^{3+}_{(aq)}]} = \frac{10^{-3pH_f}}{C_{tr}} = 10^{-7,4} \qquad \text{ou} \qquad \boxed{pK_a = 7,4}$$

Dans les tables thermodynamiques, le couple acide-base le plus connu est :

$$In^{3+}_{(aq)}/In(OH)^{2+}_{(aq)} \quad ; \quad pK_a = 3,88$$

L'ion indyle $In(OH)^{2+}_{(aq)}$ est amphotère acido-basique instable.

4.7. Stabilité de l'indium In en solution aqueuse :

Pour toutes les valeurs de pH, $In_{(s)}$ est dans le domaine où l'eau est oxydante (*son domaine de stabilité est entièrement situé au dessous de celui de l'eau*) : l'indium est, donc, instable dans l'eau, il subira une oxydation en $In^{3+}_{(aq)}$ ou en $In_2O_{3(s)}$ (selon le pH du milieux aqueux) avec dégagement de dihydrogène.

Les réaction prévisibles :

$$pH < 3,8 \qquad \begin{cases} 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} \\ In_{(s)} \rightleftharpoons In^{3+}_{(aq)} + 3e^- \end{cases} \qquad \boxed{2In + 6H^+ \rightleftharpoons 3H_2 + 2In^{3+}_{(aq)}} \qquad (2)$$

$$pH > 3,8 \qquad \begin{cases} 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} \\ 2In_{(s)} + 3H_2O \rightleftharpoons In_2O_{3(s)} + 6H^+ + 6e^- \end{cases} \qquad \boxed{2In + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + In_2O_{3(s)}} \qquad (3)$$

Dans le domaine de $pH > 3,8$, l'indium In va se trouver dans la zone de *passivation*, la zone dans laquelle il est protégé par formation d'un film mince d'oxyde $In_2O_{3(s)}$ à sa surface de contact.

12. Un acide de Brönsted est une entité chimique capable de céder au moins un proton.

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

5 Recyclage de l'indium par électrodéposition

Petite démonstration utile :

L'électrolyse est un procédé qui consiste à faire circuler un courant (*d'intensité* I) entre deux électrodes plongées dans un électrolyte. Il se produit alors des réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode.

Les réactions fabriquées aux électrodes s'accompagne de phénomènes migratoires liés au transport des espèces chargées sous l'effet du champ électrique appliqué.

Dans le cas de récupération des métaux (M), les ions métalliques M^{n+} sont réduits en métal à la cathode, on parle d'electrodéposition ou de déposition électrochimique :

$$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$$

Soit Q_e la charge électrique échangée, pendant Δt, au cours de l'électrolyse :

$Q_e = I\Delta t = n(e^-)\mathcal{F}$ ‖ $n(e^-)$: Quantité ou nombre de moles d'électrons échangés au cours de l'électrolyse.
$\mathcal{F} = 96500\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$: Constante de FARADAY.

La quantité de matière ou nombre de moles n_M du métal M déposé sur la cathode :

$$n_M = \frac{n(e^-)}{n}$$

5.1. L'oxyde se transforme selon l'équation bilan :

$$In_2O_{3(s)} + 6H^+ \rightleftharpoons 2In^{3+}_{(aq)} + 3H_2$$

de constante d'équilibre : $K = 10^{+14,8}$! (Cf. question 4.6.) implique réaction quantitative dans le sens de dissociation de $In_2O_{3(s)}$.

La lixiviation d'un métal est l'opération technologiques qui consiste à un passage du métal en solution (*mise en solution*) qui peu se faire en milieu neutre ou en milieu acide.

5.2.

$$SnO_{2(s)} + 3H^+ \rightleftharpoons Sn(OH)^{3+}_{aq} + H_2O \qquad (4) \qquad K_4 = 3,2.10^{-7}$$

Cette réaction est limitée comparée à la précédente, son avancement ξ_4 est faible ($Sn(OH)^{3+}_{aq}$ est stable au moment où $In_2O_{3(s)}$ est très réactif) : on pourra, par conséquent, séparer l'indium et l'étain.

5.3. Réactions électrochimiques :

- A l'anode :

$$In_{(s,\,impur)} \rightleftharpoons In^{3+}_{(aq)} + 3e^-$$

- A la cathode :

$$In^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons In_{(s,purifié)}$$

5.3.1. Au cours de l'électrolyse, la quantité de matière $n_{th}(In) = \dfrac{n(e)}{3}$ avec $n(e)$ désigne la quantité d'électrons transférés lié à la quantité d'électricité transférée par $q = n(e)\mathcal{F}$ (Cf. ci-avant - question 5).

$$I = \frac{q}{\Delta t} = \frac{n(e)\mathcal{F}}{\Delta t} \quad \Rightarrow \quad \boxed{n_{th}(In) = \frac{I\Delta t}{3\mathcal{F}}}$$

Dans cette question on demande de déterminer la quantité de matière théorique. Mais puisqu'on pas de données numérique, une simple expression de $n_{th}(In)$ (*en fonction des données du texte*) est suffisante pour répondre à la question.

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

5.3.2. Le rendement η_e de l'électrolyse est défini, au terme de la quantité de matière, par :

$$\eta_e = \frac{n_{exp}(In)}{n_{th}(In)} \quad \Rightarrow \quad \boxed{n_{exp}(In) = \frac{I\Delta t}{3\mathcal{F}}\eta_e = 73,99.10^{-4}\,mo\ell}$$

La masse $m(In)$ qu'un écran permet de récupérer :

$$\boxed{m(In) = n_{exp}(In)M(In) = 0,85\,g}$$

5.3.3. La masse $m_{recyclé/an}(In)$ recyclée par an :

$$\boxed{m_{recyclé/an}(In) = m(In) \times 20,5.10^6 = 17,41\,tonne}$$

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com