Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2018, filière MP

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : structure atomique
- Partie 2 : structure cristalline
- Partie 3 : réactivité dans l'air
- Partie 4 : l'indium en solution aqueuse
- Partie 5 : recyclage de l'indium par électrodéposition

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2018/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

La chimie de l'indium

Sous-produit des métallurgies du zinc, du plomb, du cuivre et de l'étain, l'indium, qualifié parmi les métaux «stratégiques», est un métal malléable assez proche de l'argent. Il fut découvert en 1863 par les chimistes allemands Ferdinand Reich et Theodor Richter au Freiberg à la suite de l'analyse spectroscopique d'un échantillon de blende qui leur révéla deux raies indigo jusqu'alors inconnues. De nos jours, la production d'indium est intimement liée à son utilisation massive pour l'élaboration des films fins d'Indium Tin Oxide (oxyde d'indium dopé à l'étain). L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente pour les écrans (cristaux liquides, plasma, tactiles) mais également couche antireflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique….

Données :

- Numéro atomique du krypton : $Z(Kr) = 36$;
- Masse molaire atomique de l'indium : $M(In) = 114{,}8 g.mol^{-1}$;
- Constante de Planck : $h = 6{,}62.10^{-34}\ J.s$;
- Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3.10^{8}\ m.s^{-1}$;
- Charge élémentaire : $e = 1{,}6.10^{-19} C$;
- Constante de Faraday : $F = 9{,}65.10^{4}\ C.mol^{-1}$;
- Constante de Nernst à $25\ °C$: $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06\ V$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$;
- Produit ionique de l'eau à $25\ °C$: $K_e = 10^{-14}$;
- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées ;
- Potentiels standard à $25\ °C$:

Couple	$In^{3+}_{(aq)} / In^{+}_{(aq)}$	$In^{+}_{(aq)} / In_{(s)}$	$H^{+}_{aq} / H_{2(g)}$	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$
Potentiel standard	$E_1^0 = -0{,}44V$	$E_2^0 = -0{,}14V$	$E_3^0 = 0{,}00\ V$	$E_4^0 = 1{,}23\ V$

- Grandeurs thermodynamiques à $T_0 = 25\ °C$ sous $P^0 = 1\ bar$:

	$In(OH)_{3(s)}$	$In_2O_{3(s)}$	$H_2O_{(l)}$
Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^0$ en $kJ.mol^{-1}$	$-895,4$	$-926,0$	$-285,8$
Entropie molaire standard S_m^0 en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	102,7	104,2	70,0

1. Structure atomique

La configuration électronique fondamentale de l'indium est : $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^1$, où Kr est le krypton, gaz rare.

1.1. Énoncer les règles ou principes qui ont permis d'écrire cette configuration.

1.2. Déterminer, en le justifiant, le numéro atomique de l'indium et sa position dans le tableau périodique (ligne et colonne).

1.3. Quel est le nombre d'électrons de valence de l'élément indium ? Justifier que l'atome d'indium est paramagnétique.

1.4. Dans les corps composés, l'indium se retrouve fréquemment sous forme d'ions hypoindeux In^+, indiques In^{3+}, et plus rarement indeux In^{2+}. Donner la configuration électronique de ces trois ions. Justifier que l'ion In^{3+} est le plus fréquent dans la nature.

1.5. Préciser l'électron (ou les électrons) non apparié(s) dans l'atome d'indium. Donner ses (ou leurs) nombres quantiques (n, m, m_l, m_s).

1.6. L'indium naturel possède deux isotopes stables : ${}^{A_1}_{Z_1}In$ et ${}^{A_2}_{Z_2}In$. Leurs masses molaires atomiques respectives sont $M_1 = 112,90 g.mol^{-1}$ et $M_2 = 114,90 g.mol^{-1}$. Déterminer le numéro atomique et le nombre de masse de chacun des deux isotopes. Déterminer l'abondance isotopique naturelle de l'indium et la composition du noyau de l'isotope le plus abondant.

1.7. Le bore, l'aluminium, le galium et l'indium sont des éléments de la même famille donnés dans l'ordre croissant du numéro atomique. Le tableau suivant donne les valeurs des rayons atomiques (r_a) et des énergies de première ionisation (E_{i1}) de ces quatre éléments :

r_a (en pm)	153	88	167	143
E_{i1} (en $kJ.mol^{-1}$)	801	558	578	579

1.7.1. Attribuer, en justifiant, à chaque élément le rayon atomique correspondant et son énergie d'ionisation.

1.7.2. Commenter la valeur élevée $E_{i1} = 801 kJ.mol^{-1}$ de l'énergie de première ionisation comparée aux autres.

1.8. Le tableau suivant donne les longueurs d'onde λ des quelques raies principales du spectre atomique de l'indium :

$\lambda(nm)$	303,94	325,61	325,86	410,18	451,13

1.8.1. À quel(s) domaine(s) du spectre électromagnétique appartiennent ces raies ?

1.8.2. Calculer, en eV, l'énergie que transporte un photon associé à chacune des radiations précédentes.

1.8.3. Justifier l'origine du nom de l'indium.

2. Structure cristalline

L'oxyde d'indium présente une structure dite bixbyite, qui peut se décrire comme une structure fluorine (CaF_2) où un quart des anions sont manquants. Il cristallise dans une maille cubique : les atomes d'indium occupent les centres des faces et les sommets du cube, les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques en en laissant $1/4$ vacant.

La figure 1 ci-dessous représente la structure cristalline de l'oxyde d'indium(*). On y distingue deux types d'environnement de l'indium, $In\,1$ et $In\,2$.

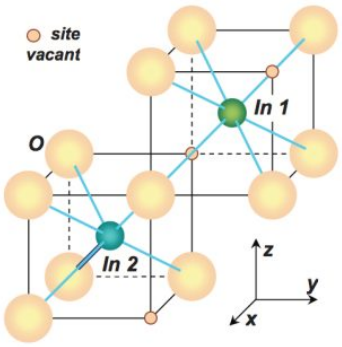


Figure 1-1 : motif élémentaire In_2O_3, sites vacants et 2 types d'ion indium

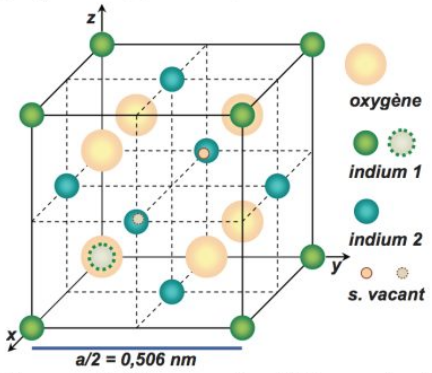


Figure 1-2 : un huitième de la maille In_2O_3

(*) *Source : tel.archives-ouvertes.fr/tel-00567155*

2.1. Déterminer la coordinence des atomes d'oxygène dans la structure de l'oxyde d'indium.

2.2. Déterminer, en le justifiant, la population $N(O)$ d'atomes d'oxygène par maille.

2.3. Sachant que l'oxyde d'indium a pour formule In_2O_3 et en utilisant le résultat de la question précédente, montrer que la formule de la maille d'oxyde d'indium est $In_{32}O_{48}$.

2.4. Montrer que la distance entre un atome d'oxygène et un atome d'indium est donnée par $d(O-In)=\frac{\sqrt{3}}{8}a$. Calculer sa valeur numérique.

2.5. Le calcul de la distance $d(O-In)$ à partir des rayons ioniques donne : $d_i(O-In)=0,211nm$. Conclure sachant que la valeur moyenne mesurée par diffraction de rayons X donne $d_X(O-In)=0,218nm$.

3. Réactivité dans l'air

L'indium peut s'enflammer s'il est chauffé fortement ou si ses poudres se retrouvent dans l'air. Après combustion, il se forme des oxydes d'indium In_xO_y.

3.1. Écrire l'équation bilan des différentes réactions possibles en cas d'inflammation. Justifier la réponse.

3.2. Expliquer pourquoi ces combustions ne se produisent pas sur un morceau d'indium à température ambiante.

4. L'indium en solution aqueuse

Le diagramme $E-pH$ de la figure 2 est celui de l'indium à $25°C$, sous une pression $1bar$ et pour une concentration totale d'indium dissous

$C_{tr} = 1,0.10^{-4} mol.L^{-1}$. Les espèces de l'indium présentes sont : $In_{(s)}$, $In^{3+}_{(aq)}$ et $In_2O_{3(s)}$. Sur ce diagramme ont été portées deux droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau pour des pressions gazeuses $1bar$.

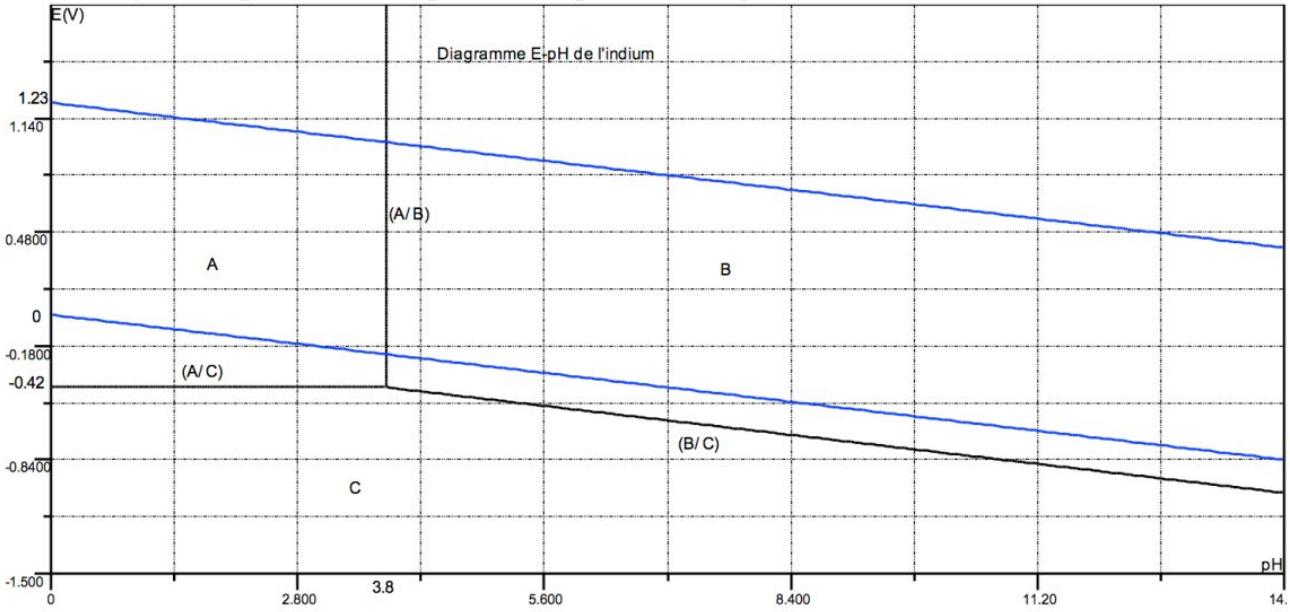


Figure 2 : diagramme $E-pH$ de l'indium

4.1. Quel est le nombre d'oxydation de l'indium dans chacune des espèces prises en compte ?

4.2. Attribuer, en justifiant, l'espèce chimique correspondante à chaque domaine A, B et C sur le diagramme $E-pH$ de l'indium.

4.3. Calculer la valeur du potentiel standard E_5^0 du couple $In^{3+}_{(aq)} / In_{(s)}$. Retrouver cette valeur à partir du diagramme $E-pH$.

4.4. Montrer que l'ion $In^{+}_{(aq)}$ est thermodynamiquement instable et calculer numériquement la constante de sa réaction de dismutation.

4.5. On étudie maintenant la stabilité thermodynamique de l'espèce $In(OH)_{3(s)}$. On envisage alors la réaction d'équation-bilan :

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

4.5.1. Calculer, à la température $25°C$, la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$, de l'entropie standard $\Delta_r S_1^0$ et de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0$ de la réaction (1).

4.5.2. Calculer la valeur numérique du quotient de la réaction (1). En déduire le signe de l'enthalpie libre $\Delta_r G_1$ de cette réaction et conclure sur la stabilité thermodynamique de $In(OH)_{3(s)}$.

4.6. Justifier que l'ion indique $In^{3+}_{(aq)}$ est un acide et déduire, à partir du diagramme $E-pH$, la valeur de sa constante d'acidité K_a.

4.7. Justifier pourquoi l'indium métal n'est pas thermodynamiquement stable dans l'eau et écrire les réactions (2) et (3) qui ont lieu dans une eau désaérée. Expliquer alors comment le phénomène de passivation rend ce métal inerte dans l'eau. Préciser dans quel domaine de pH.

5. Recyclage de l'indium par électrodéposition

Les écrans à cristaux liquides usagés contiennent de l'ITO composé d'oxyde d'indium In_2O_3 et d'oxyde d'étain SnO_2 . Pour des raisons économiques et écologiques, on s'intéresse au recyclage de ces écrans afin de récupérer l'indium. Après plusieurs procédés de séparation, on fait subir aux résidus solides métalliques une lixiviation acide (mise en solution d'espèces présentes dans le résidu sous l'effet d'un acide) en présence d'eau.

5.1. Justifier que l'oxyde d'indium $In_2O_{3(s)}$ se dissout totalement en ions $In^{3+}_{(aq)}$ lors de la lixiviation acide à température ambiante.

5.2. Lors de la lixiviation de l'ITO dans une solution aqueuse d'acide sulfurique, l'oxyde d'étain $SnO_{2(s)}$ se dissout selon la réaction d'équation bilan :

$$SnO_{2(s)} + 3H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Sn(OH)^{3+}_{(aq)} + H_2O \qquad (4)$$

et de constante d'équilibre $K_4 = 3{,}2.10^{-7}$. Justifier que la lixiviation de l'ITO avec l'acide sulfurique permet de séparer facilement l'indium et l'étain.

5.3. La dernière étape de séparation hydrométallurgique aboutit à la fabrication d'un précipité granuleux de métal d'indium (cément), sur poudre de zinc ou sur aluminium. C'est ce cément monté en anode qui subit l'étape de raffinage électrolytique, qui peut être réalisée en milieu aqueux.

Le procédé d'électrodéposition(**) de l'indium en milieu aqueux peut être schématisé par le circuit de la figure 3. Les réactions électrochimiques impliquant l'indium sont les suivantes :

- à l'anode : oxydation de l'indium impur en $In^{3+}_{(aq)}$;
- à la cathode : réduction de $In^{3+}_{(aq)}$ en indium purifié .

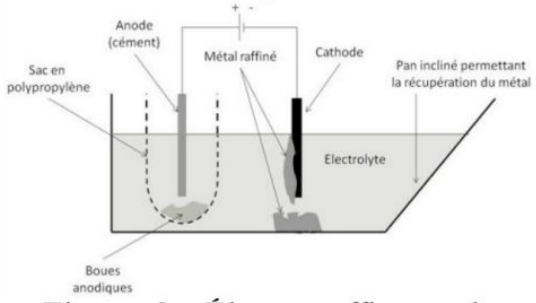


Figure 3 : Électroraffinage de l'indium

(**) *Source : tel.archives-ouvertes.fr/tel-00733947*

5.3.1. On suppose que le courant électrique d'intensité I parcourant le circuit est constant. Déterminer la quantité $n_{th}(In)$ de matière théorique d'indium obtenue pendant la durée Δt de l'électrolyse.

5.3.2. Le rendement de l'électrolyse vaut 85%. Calculer la quantité $n_{\exp}(In)$ d'indium pur électrodéposé sur la cathode et la masse $m(In)$ qu'un écran à cristaux liquides de 15' permet de récupérer. On donne : $I = 0{,}70A$ et $\Delta t = 1h$.

5.3.3. Sachant que tous les ans, c'est l'équivalent de 20,5 millions d'écrans sont en fin de vie, calculer la masse $m(In)_{recyclé/an}$ d'indium que l'on peut potentiellement obtenir par an.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Diagrammes potentiel-pH
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/mp