

La chimie de l'Indium

Proposé par Ahmed NARJIS / CRMEF marrakech

1. Structure atomique :

1.1. Les règles ou principes pour établir la configuration électronique:

Principe de PAULI:

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les mêmes quatre nombres quantiques n , l , m et m_s .

Règle de HUND :

Les électrons occupent le plus grand nombre possible d'OA dégénérées avec des spins identiques avant d'apparier. la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin M_s est maximal.

Règle de KLECKOWSKY :

Dans l'atome polyélectronique, plus la somme $n+l$ est élevée, plus l'orbitale atomique correspondante est haute en énergie. Pour une même valeur de $n+l$, c'est l'orbitale de nombre quantique n le plus faible qui est la plus profonde en énergie.

1.2. Le numéro atomique : $Z = 36 + 2 + 10 + 1 = 49$.

La position de l'élément au sein du tableau périodique est déterminée à partir de la dernière orbitale atomique (respectant Klechkowsky) :

$5p^1$ $\left\{ \begin{array}{l} 5 : \text{signifie la } 5^{\text{ème}} \text{ ligne (periode)} \\ p^1 : \text{signifie } 1^{\text{ère}} \text{ colonne du bloc } p \text{ et donc la } 13^{\text{ème}} \text{ colonne du tableau periodique} \end{array} \right.$

1.3. Le nombre d'électrons de valence est 3 ($5s^2 5p^1$), quand à $4d^{10}$ (elle est saturée).

L'atome est paramagnétique car il possède un électron célibataire ($5p^1$).

1.4. La configuration électronique des cations (On enlève les électrons de plus grand n) :



In^{3+} : Ce n'est pas une configuration de gaz rare, mais c'est une configuration dont toutes les sous couches sont remplies, elle est relativement stable ; (gaz rare (Kr) suivi d'une OA 4d saturée).

1.5. Il y'a un seul électron apparié c'est : $5p^1$ caractérisé par :

$$n = 5 \quad l = 1 \quad m_l = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ +1 \end{cases} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

1.6. Les numéros atomique : $Z_1 = Z_2 = 49$. les nombres de masse : $A_1 = 113$, $A_2 = 115$.

Le nombre nucléons est toujours entier ; on tient compte de "défaut de masse" dans la masse molaire atomique.

On désigne par θ_i , l'abondance isotopique de l'isotope ${}^A_Z\text{In}$. $i = \{1, 2\}$.

A partir des deux relations : $\theta_1 + \theta_2 = 1$ et $\theta_1.M_1 + \theta_2.M_2 = M$

On trouve $\theta_1 = 5\%$ et $\theta_2 = 95\%$.

Indication : la masse molaire M doit être aussi donnée avec deux chiffres après la virgule.

Le noyau le plus abondant est constitué de 49 protons et 66 neutrons.

1.7.1. Le rayon atomique croît avec Z dans une colonne, d'où :

	Bore	Aluminium	Galium	Indium
r_a (pm)	88	143	153	167

L'énergie de première ionisation diminue avec Z dans la colonne, d'où :

	Bore	Aluminium	Galium	Indium
E_{i1} (kJ.mol ⁻¹)	801	579	578	558

Indication : Il y'a une légère anomalie dans les tables thermodynamique ; on doit permuter les valeurs de l'aluminium et le galium.

1.7.2. Les valeurs de E_{i1} sont élevées pour les éléments de la deuxième période par rapport à celles des éléments qui les suivent dans la colonne, exemple :

Le bore ne possède pas d'OA d ; l'OA p proche du noyau comparée aux autres.

Le bore est qualifié de « métalloïde »

1.8.1. Les trois premières appartiennent à l'UV, les deux autres appartiennent au visible.

1.8.2. Les énergies respectives en eV : 4,08, 3,82, 3,81, 3,03, 2,75.

1.8.3. Origine de l'indium : dérivé d'ind(igo) avec le suffixe -ium pour le métal.

2. Structure cristalline :

2.1. La coordinence de O : 4 (car il occupe un site tétraédrique formé par In).

2.2. $N(\text{O}) = 6.8 = 48$ (car il occupent $\frac{3}{4}$ des sites tétraédriques, qui sont au nombre de 8).

On multiplie par 8 car la figure représente uniquement le $\frac{1}{8}$ de la maille.

Pour In : CFC donc 4 que l'on multiplie aussi par 8, donc 32 atome In par maille.

Donc la formule dans une maille est $\text{In}_{32}\text{O}_{48}$.

2.4. Sur la diagonale du petit cube : $\frac{a\sqrt{3}}{2 \cdot 4} = d(\text{O}-\text{In})$. A.N : $\underline{d(\text{O}-\text{In}) = 0,219 \text{ pm}}$

2.5. La valeur mesurée par les rayons X est conforme avec la valeur du paramètre donné dans l'énoncé, conforme donc avec le modèle des sphères dures.

3. Réactivité dans l'air :

3.1. Les différentes combustions possibles (avec même stoechiométrie 1 pour le dioxygène).



3.2. La combustion sur un morceau d'indium est cinétiquement bloquée.

4. Indium en solution aqueuse :

4.1. Le nombre d'oxydation de l'indium :

	In _(s)	In ³⁺	In ₂ O _{3(s)}
n.o (In)	0	+III	+III

4.2. L'oxydant est situé en dessus du réducteur.

L'acide est situé à gauche, la base est située à droite.



En conclusion :



4.3.

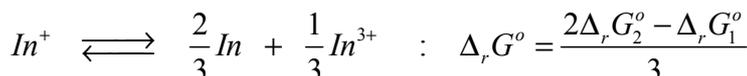


$$\Delta_r G_5^o = \Delta_r G_1^o + \Delta_r G_2^o \quad \text{ce qui donne : } E_5^o = \frac{2E_1^o + E_2^o}{3} \quad \underline{E_5^o = -0,34V}$$

La frontière séparant In³⁺ et In (s) : $In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$

$$E_5 = E_5^o + 0,02 \log [In^{3+}] \quad , \quad E_5^o = E_{5f} - 0,02 \log C = -0,42 + 0,08 \quad \underline{E_5^o = -0,34V}$$

4.4. D'après les valeurs des potentiels standards , In⁺ est réducteur plus fort que In , puis c'est un oxydant plus fort que In³⁺ . Donc In⁺ est instable .



L'équilibre : $\Delta_r G^o + RT \ln K^o = 0$, $K^o = \exp\left(\frac{2F(E_2^o - E_1^o)}{3RT}\right)$, $\underline{K^o = 2,4.10^3}$.

4.5.1.

$$\Delta_r H_1^o = 2\Delta_f H_{In(OH)_{3(s)}}^o - \Delta_f H_{In_2O_{3(s)}}^o - 3\Delta_f H_{H_2O(l)}^o \quad \boxed{\Delta_r H_1^o = -7,4kJ.mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_1^o = 2S_{In(OH)_{3(s)}}^o - S_{In_2O_{3(s)}}^o - 3S_{H_2O(l)}^o \quad \boxed{\Delta_r S_1^o = -108,8J.mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_1^o = \Delta_r H_1^o - T.\Delta_r S_1^o \quad \boxed{\Delta_r G_1^o = 25,0kJ.mol^{-1}}$$

4.5.2. Le quotient de la réaction (1): $Q_1 = 1$, $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^o + RT \ln Q_1 = \Delta_r G_1^o > 0$

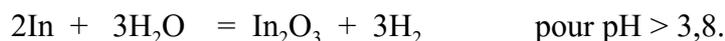
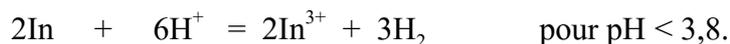
$\Delta_r G_1$ est positive , donc $In(OH)_{3(s)}$ est instable .

4.6. In³⁺_(aq) est un ^(tri)acide intervenant selon : $In^{3+}_{(aq)} + 3/2H_2O = 1/2 In_2O_3(s) + 3H^+$.

$$K_a = \frac{10^{-3pH_f}}{C} = 4.10^{-8} \quad , \quad pKa = 7,4$$

^(tri) : en principe ce pKa présente la moyenne des trois acidités : $pKa = \frac{pKa_1 + pKa_2 + pKa_3}{3}$

4.7. L'indium métal possède un domaine d'existence disjoint de celui de l'eau, donc il est instable dans l'eau. Il réagit suivant la valeur du pH selon :



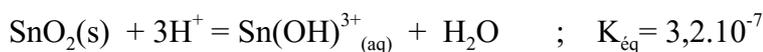
Pour $\text{pH} > 3,8$, il y'aura un dépôt de l'oxyde d'indium sur le métal qui le rend passif par la suite.

5. Recyclage de l'indium par électrodéposition :

5.1. D'après la question (4.6.) on aura : $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ = 2\text{In}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}$; $K_{\text{éq}} = 10^{14,8}$

La réaction est très quantitative. $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ se dissout totalement en ions $\text{In}^{3+}_{(\text{aq})}$.

5.2. Soit les deux réaction suivantes :



Vue les constantes des deux équilibres, la dissolution de SnO_2 dans l'eau est très faible alors que celle de In_2O_3 dans l'eau est totale. Donc la solution ne contient que les ions $\text{In}^{3+}_{(\text{aq})}$.

5.3.1. Au niveau de l'anode : $\text{In}_{(\text{s})\text{impur}} + 3\text{e}^- = \text{In}^{3+}$

Au niveau de la cathode : $\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{In}_{(\text{s})}$

$$I = \frac{q}{\Delta t} = \frac{n(e^-) \cdot F}{\Delta t} = \frac{3n(\text{In}) \cdot F}{\Delta t} \quad \text{donc} \quad n_{\text{th}}(\text{In}) = \frac{I \Delta t}{3F}$$

5.3.2. $n_{\text{exp}}(\text{In}) = 0,85 \cdot \frac{I \Delta t}{3F}$ soit $n_{\text{exp}}(\text{In}) = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ soit une masse : $m_{\text{exp}}(\text{In}) = 0,85 \text{ g}$

5.3.3. $m(\text{In})_{\text{récupéré/an}} = 20,5 \cdot 10^6 \cdot 0,85 \text{ g}$, soit une masse totale par an : $m(\text{In})_{\text{récupéré/an}} = 17425 \text{ kg}$