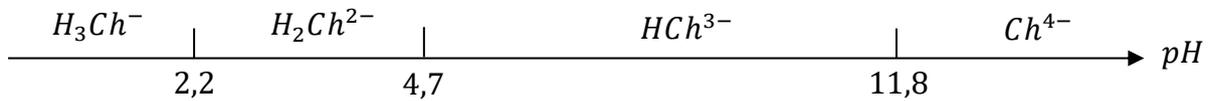




- 1)  $Gd : [Xe]4f^8 6s^2$  Il y a stabilisation si la sous-couche  $4f$  est à moitié remplie :  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$
- 2)  $Gd^{3+} : [Xe]4f^7 5d^0 6s^0$  Les sous-couches sont alors **pleines, vides** ou **à moitié remplies**.
- 3) La première acidité étant forte,  $H_4Ch$  n'a pas de domaine d'existence dans l'eau.



4) Initialement, la solution est brune (chrome azurol 5) et devient **magenta** (rouge + violet) au cours de la formation du complexe (le maximum des courbes 5 à 7 se situe vers  $\lambda = 550 \text{ nm}$  (vert).

$$5) \quad x Gd^{3+} + y HCh^{3-} \rightarrow [Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)} \quad A = l \left( \frac{\epsilon_c}{x} [Gd^{3+}] + \epsilon_L \left( C_L - \frac{y}{x} [Gd^{3+}] \right) \right)$$

$$0 \quad C_L - \frac{y}{x} [Gd^{3+}] \quad \frac{1}{x} [Gd^{3+}] \quad A(q) = l C_L \left( \left( \frac{\epsilon_c}{x} - \frac{y \epsilon_L}{x} \right) q + \epsilon_L \right)$$

6) L'expression précédente est l'équation de la droite en début de réaction (ligand en excès).

En  $q = 1,5$ , cette droite coupe l'asymptote finale correspondant à  $A = l \frac{C_L}{y} \epsilon_c$  (gadolinium en excès).

Il en résulte que  $1,5 \left( \frac{\epsilon_c}{x} - \frac{y \epsilon_L}{x} \right) + \epsilon_L = \frac{\epsilon_c}{y} \Leftrightarrow \epsilon_c(1,5y - x) = \epsilon_L y(1,5y - x) \Leftrightarrow \epsilon_c = \epsilon_L y$  ou  $\frac{x}{y} = \frac{3}{2}$

Ce n'est pas surprenant car cette intersection caractérise l'équivalence :  $\frac{[Gd^{3+}]}{x} = \frac{C_L}{y} \rightarrow \frac{x}{y} = q_{\acute{e}q} = \frac{3}{2}$

7)  $1,5y Gd^{3+} + y HCh^{3-} + z H^+ \rightleftharpoons [Gd_{1,5y}(HCh)_y H_z]^{1,5y+z}$  La réaction n'est plus totale !

$$\begin{array}{ccccccc} 1,5 C_L & C_L & [H^+] & 0 & & & \\ 1,5 C_L(1 - \alpha) & C_L(1 - \alpha) & [H^+] & \alpha \frac{C_L}{y} & K_{xyz} = & \frac{\alpha}{(1,5)^{1,5y} y C_L^{2,5y-1} (1-\alpha)^{2,5y} [H^+]^z} & \end{array}$$

8) La mesure de l'**absorbance finale** à l'équilibre nous permet, connaissant  $C_L$ , de déterminer  $\alpha$  donc  $K'_{32z}$

$$A_{\acute{e}q} = l C_L \left( \frac{\alpha \epsilon_c}{2} + (1 - \alpha) \epsilon_L \right)$$

L'utilisation de solutions tampons à **différents pH** nous permet d'évaluer plusieurs  $K'_{32z}$  et donc de déterminer  $z$  selon la relation :  $z \text{ pH}_i + \log K'_{32zi} = \text{cste}$  car  $K_{xyz}$  ne dépend que de  $T$ .

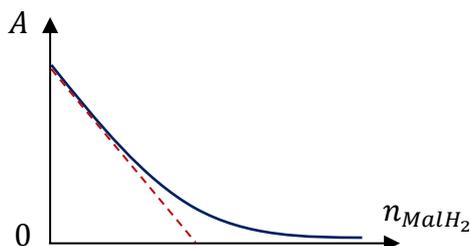
Dans les deux cas, on peut procéder par régression linéaire.

9) L'allure de la courbe ressemble à celle de la figure 2

$$10) \quad z' = - \frac{\Delta \log K'_{32z'}}{\Delta \text{pH}} = 2$$

mais **inversée** :

$$K_{322} = K''_{322} [H^+]^{-2} = 3 \cdot 10^{31}$$



11) Les résultats sont cohérents avec la méthode d'analyse car  $K_{322} \gg K_{323}$ .

12-14) La coordinence des atomes de gadolinium est égale à **8**.  $\mu = \frac{2M}{N_A a^3}$   $r = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 176 \text{ pm}$

15) De façon formelle, on a  $Gd_2O_3 + 10 NH_4Cl \rightleftharpoons 2 (NH_4)_2[GdCl_5] + " 6 NH_4^+ + 3 O^{2-} "$

Ce qui nous permet d'écrire :  $Gd_2O_3 + 10 NH_4Cl \rightleftharpoons 2 (NH_4)_2[GdCl_5] + 6 NH_3 + 3H_2O$

16)  $(NH_4)_2[GdCl_5]_s \rightleftharpoons GdCl_{3_s} + 2 NH_4Cl_g$

A 350 °C, le chlorure d'ammonium **se sublime**, en s'extrayant il entraîne la formation de  $GdCl_{3_s}$ .

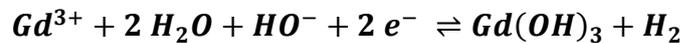
17)  $2 GdCl_{3_l} + 3 Ca_l \rightleftharpoons 2 Gd_l + 3 CaCl_{2_l}$  Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on calcule  $\Delta_r H^0 = -3,77 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^0 = -5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On en déduit  $\Delta_r G^0(1350 \text{ °C}) = -3,7 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow K = 8 \cdot 10^{11}$  Réaction à priori **très avancée**

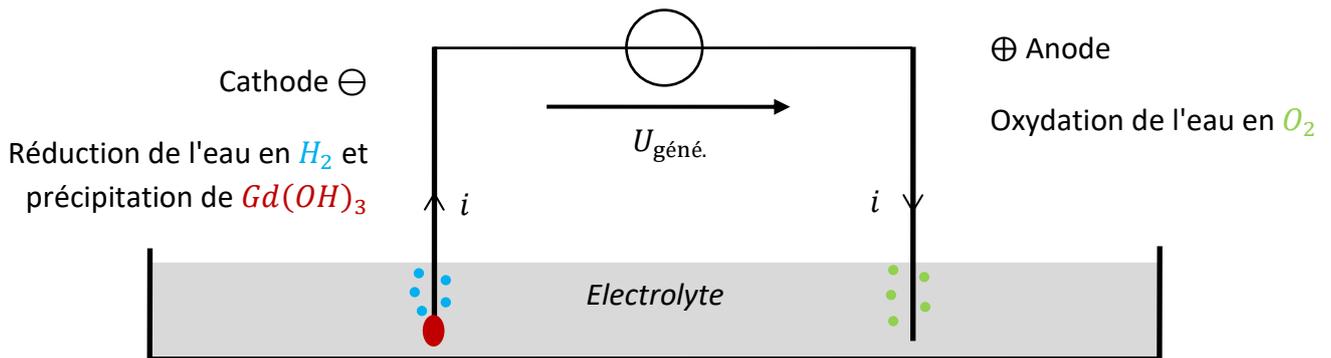
18) Cette dernière étape permet **d'éliminer le calcium** sous forme de **gaz**. On purifie ainsi le gadolinium.

19)  $[Gd^{3+}][HO^-]^3 = 2 \cdot 10^{-23}$  Au début de la précipitation,  $[Gd^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 7,1$

20)  $2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons 2 HO^- + H_2$  et  $Gd^{3+} + 3 HO^- \rightleftharpoons Gd(OH)_3 \rightarrow$



21)



22) Il y a **peu de risque** d'observer la réduction du gadolinium à la cathode, le potentiel  $E_{Nernst}(Gd^{3+}/Gd) = -2,44 \text{ V}$  est vraiment trop bas.