

# PCSI option PSI 2020/2021

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

### Le gadolinium

#### L'élément et le corps simple

1) La règle de remplissage des orbitales atomiques (OA) est la **règle de Klechkowski** (aussi appelée règle de Madelung). Elle stipule que pour obtenir l'état fondamental d'un atome isolé, les OA se remplissent par ordre croissant de  $n + \ell$  et, en cas d'égalité, par ordre croissant de  $n$  (où  $n$  est le nombre quantique principal et  $\ell$  le nombre quantique orbital). Or pour  $6s$ ,  $n + \ell = 6$ , alors que pour  $4f$  et  $5d$ ,  $n + \ell = 7$ . La configuration électronique du gadolinium devrait donc être :



2) Selon la **règle de Hund**, les électrons se placent préférentiellement à spins parallèles (même valeur du nombre quantique  $m_s$ ) dans les OA de même énergie.

Ainsi, dans la configuration électronique réellement adoptée,  $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ , il y a 1 électron célibataire dans l'OA  $5d$ , ainsi que 7 dans les OA  $4f$ , puisqu'ils se disposent ainsi :



Dans son état fondamental, le gadolinium a 8 électrons célibataires.

Dans la configuration Gd :  $[\text{Xe}]6s^24f^8$ , les OA incomplètes seraient uniquement les OA  $4f$ , les électrons se disposeraient ainsi :



Selon les règles usuelles, le gadolinium n'aurait que 6 électrons célibataires.

La règle de Hund trouve son origine dans le fait qu'il est défavorable à des électrons de s'apparier. Dans le cas du gadolinium, le non-respect de la règle de Klechkowski permet d'éviter à une paire d'électrons de se former.

3) Les coordonnées des éléments dans le tableau périodique se déduisent de la configuration électronique prévue par application stricte de la règle de Klechkowski.

Ainsi, de la configuration  $[\text{Xe}]6s^24f^8$ , on déduit :

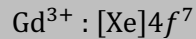
- que le nombre quantique principal maximal rencontré pour une OA est  $n_{max} = 6$ . Le gadolinium est donc un élément de la **6<sup>ème</sup> période** ;
- que la configuration se termine par  $4f^8$  dans l'ordre de remplissage. Le gadolinium est donc dans la **8<sup>ème</sup> colonne du bloc f** (bloc déporté, théoriquement situé entre les colonnes n°2 et 3).

4) Comme la plupart des métaux, le gadolinium est un solide de couleur grise, qui présente un

aspect brillant. Il est malléable et ductile. C'est un bon conducteur électrique et un bon conducteur thermique...

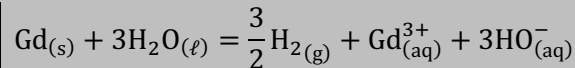
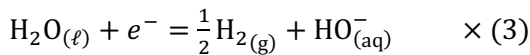
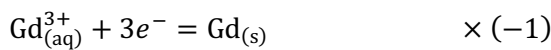
5) Le gadolinium étant situé dans le bloc  $f$  (entre les colonnes  $n^{\circ}2$  et  $n^{\circ}3$ ), son électronégativité est particulièrement faible. Il cède donc a priori facilement des électrons et il est donc logique de le trouver fréquemment sous forme de cation.

De plus, dans la configuration  $[Xe]4f^75d^16s^2$ , les OA  $5d$  et  $6s$  sont les plus hautes en énergie (les OA  $4f$  sont plus profondes, en-dessous des OA  $5s$  et  $5p$ ). Cela pourrait permettre d'interpréter que les trois électrons  $5d^16s^2$  sont cédés plus facilement que les autres, d'où l'obtention de l'ion  $Gd^{3+}$ .



6) Cette expérience révèle que le gadolinium est un **bon réducteur**, comme la plupart des métaux. Tout comme dans la fameuse réaction du métal sodium avec l'eau, le gadolinium réduit cette dernière en dihydrogène, qui correspond au dégagement gazeux observé.

Les couples Ox/Red sont  $Gd_{(aq)}^{3+}/Gd_{(s)}$  et  $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$  ; on écrit les demi-équations électroniques et on les combine pour éliminer les électrons :



*Remarque* : comme on le voit à la question 17,  $Gd(OH)_3$  est un solide ionique très peu soluble dans l'eau. Il est donc probable que, si le morceau de gadolinium est assez gros, la solution devienne saturée en  $Gd(OH)_3_{(s)}$  et qu'on voie apparaître ce précipité.

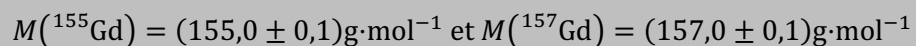
7) Les isotopes sont désignés par leur nombre de masse  $A$ , qui est le nombre total de nucléons (protons + neutrons).

Or tous les atomes de l'élément gadolinium possèdent  $Z = 64$  protons dans leur noyau, donc :

- le noyau de  $^{155}Gd$  possède  $Z = 64$  protons et  $N = A - Z = 91$  neutrons ;

- le noyau de  $^{157}Gd$  possède  $Z = 64$  protons et  $N = A - Z = 93$  neutrons.

La masse molaire d'un isotope est égale, en  $g \cdot mol^{-1}$ , à son nombre de nucléons, à  $\pm 0,1 g \cdot mol^{-1}$  près, donc :

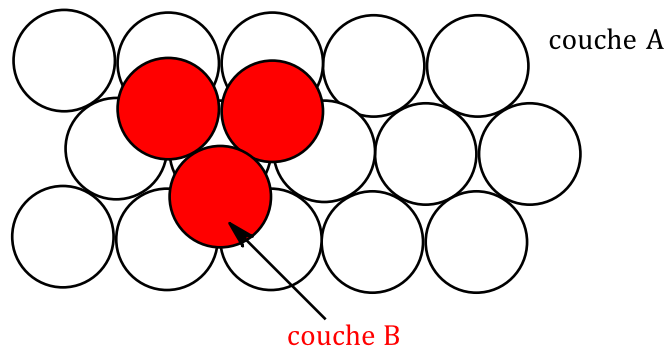


8) D'après l'énoncé, la masse molaire du gadolinium vaut  $M = 157,3 g \cdot mol^{-1}$ . Or la masse molaire d'un élément est la moyenne de la masse molaire de ses isotopes, pondérée par leur abondance naturelle. Si les isotopes 155 et 157 étaient les seuls présents,  $M$  serait nécessairement comprise entre 155,0 et 157,0  $g \cdot mol^{-1}$ , ce qui n'est pas le cas ! Il existe donc nécessairement d'autres isotopes du gadolinium, dont au moins un de nombre de masse  $A > 157$ ...

### Étude cristallographique du gadolinium

9) Un empilement compact de sphères est un empilement de sphères identiques de **compacité maximale**, c'est-à-dire **74%**.

L'empilement « hexagonal compact » (HC) est l'un des deux modes d'empilements compacts (l'autre étant le « cubique faces centrées compact »). On l'obtient à partir d'une première couche hexagonale appelée « couche A », d'une deuxième couche appelée « couche B », positionnée dans une rangée sur deux de dépressions de la couche A... (voir schéma). On superpose alors une nouvelle « couche A » à l'aplomb de la première, puis une nouvelle « couche B » et ainsi de suite...

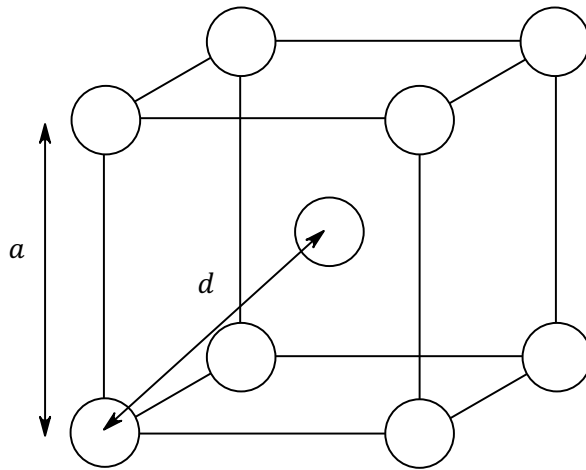


**principe de l'empilement compact ABCA** (dont est issue la maille « hexagonale compacte »)

Dans une telle structure, chaque sphère est au contact de 12 autres (6 dans sa couche, 3 dans la couche « au-dessus », 6 dans la couche « au-dessous ») : **la coordinence est de 12.**

Dans la maille HC, la coordinence est de 12 et la compacité vaut 74%.

**10)** Maille élémentaire cubique centrée :



La coordinence est ici de 8 (la sphère au centre du cube est en contact avec les huit aux sommets).

Pour la calculer la compacité, on relie tout d'abord le rayon  $R$  des sphères au paramètre  $a$ . Sachant que les sphères sont en tangence le long de la grande diagonale du cube, on a :

$$d = 2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

La compacité est le taux d'occupation de l'espace par les sphères. Il y a  $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$  sphères par maille, donc :

$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \left(\frac{R}{a}\right)^3 = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68 = 68\%$$

Dans la maille CC, la coordinence est de 8 et la compacité est de 68%.  
Cette structure n'est pas compacte car  $68\% < 74\%$ .

**11)** Dans le modèle du cristal parfait, la masse volumique du matériau est égal à la masse d'une maille sur le volume d'une maille, soit :

$$\rho_\beta = \frac{\left(\frac{2M}{N_a}\right)}{a^3} = 7,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\rho_\beta = 7,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Cette masse volumique est très proche mais néanmoins inférieure à celle de la phase  $\alpha$ . Cela pourrait être en partie dû à la plus faible compacité de la phase  $\beta$ , mais comme les rayons des sphères ne sont pas identiques (question suivante), cet argument n'est pas vraiment concluant...

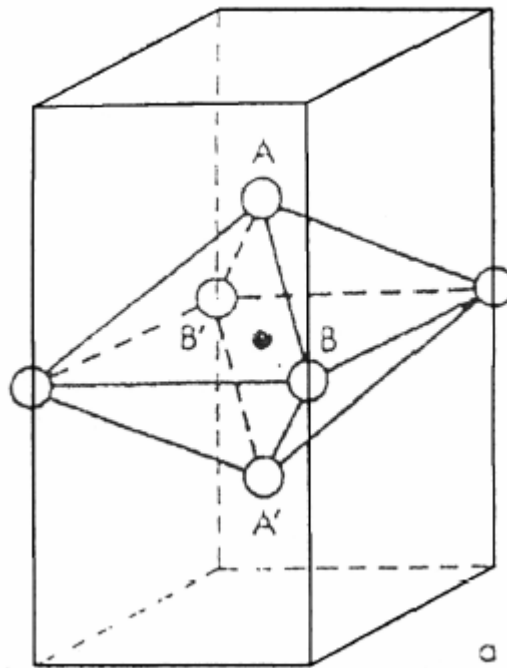
12) Comme on l'a établi à la question 10 :

$$R_{\beta} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 176 \text{ pm}$$

$$R_{\beta} = 176 \text{ pm}$$

La valeur est proche mais non identique à celle de la phase  $\alpha$ . Ceci rappelle que les « sphères dures » ne sont que des modélisations des atomes, mais qu'elles n'ont pas d'existence réelle. Les distances interatomiques dépendent des caractéristiques des liaisons, donc les rayons atomiques arbitraires peuvent différer d'une structure à l'autre.

13) En plaçant un autre cube au-dessus de celui dessiné à la question 10, on s'aperçoit que le centre d'une face (point noir) est environné de 6 atomes de gadolinium, ce qui forme un **octaèdre** :



Cependant, cet octaèdre n'est pas régulier : les atomes A et A' sont plus proches du centre (point noir), que les quatre autres atomes. Ainsi, si on définit l'interstice uniquement par les atomes les plus proches, alors on peut le qualifier de **linéaire** (le point noir est le milieu du segment [AA']).

L'habitabilité de l'interstice est le rayon  $R_o$  de la sphère la plus grande que l'on puisse placer au point noir... Cette sphère est alors en tangence avec A et A', ce qui donne :

$$R_o + R_{\beta} = \frac{a}{2}$$

On en tire :

$$R_o = \frac{a}{2} - R_{\beta} = 27 \text{ pm}$$

On constate que ce rayon est très petit par rapport au rayon de l'atome de gadolinium, et même plus petit que le rayon des plus petits atomes du tableau périodique, comme H, F... qui ont un rayon de l'ordre de 50 pm. Aucun atome ne peut donc s'insérer ici sans induire de déformation de la structure...

### Préparation du gadolinium métal

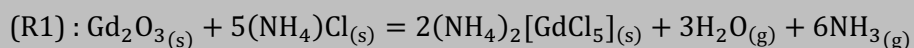
14) Dans le solide ionique  $(\text{NH}_4)_2[\text{GdCl}_5]$ , on reconnaît deux types d'entités :

- des **ions ammonium**  $\text{NH}_4^+$  (*acide conjugué de l'ammoniac, qu'il faut connaître !*) ;
- entre crochets, un complexe, dont la charge est de  $(-2)$  (par électroneutralité), c'est-à-dire le **complexe**  $[\text{GdCl}_5]^{2-}$ .

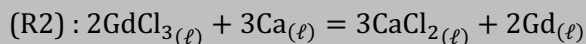
**15)** D'après les informations fournies, le gadolinium et le chlore sont intégralement contenus dans le produit  $(\text{NH}_4)_2[\text{GdCl}_5]$ . On détermine donc dans un premier temps la stœchiométrie des réactifs :



Les « sous-produits » contiennent l'intégralité de l'oxygène, mais aussi l'excès d'azote et d'hydrogène. On peut donc raisonnablement penser qu'il s'agit d'eau et d'ammoniac, gazeux à cette température :

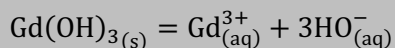


**16)** Le calcium est un élément alcalino-terreux, donc possédant deux électrons de valence et d'électronégativité très faible. Il joue le rôle de réducteur dans cette réaction, et se retrouvera au nombre d'oxydation +II après la réaction. Le chlorure de calcium formé a donc pour équation  $\text{CaCl}_2$ , dont on déduit l'équation de la réaction demandée :



### Électrodéposition cathodique d'hydroxyde de gadolinium

**17)** Par **définition**, le produit de solubilité  $K_s$  d'un solide ionique est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de dissociation de ce solide ionique dans l'eau en ses ions constitutifs, soit :



**18)** La précipitation correspond au sens indirect de la réaction précédente. Elle se produit donc si :

$$Q = \frac{[\text{Gd}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{(c^\circ)^4} > K_s$$

Or d'après l'équilibre d'autoprotolyse, on a toujours :  $K_e = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2}$ . La condition de précipitation peut donc s'écrire :

$$\frac{[\text{Gd}^{3+}]K_e^3}{[\text{H}^+]^3} (c^\circ)^2 > K_s$$

Soit :

$$\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^3 < \left(\frac{[\text{Gd}^{3+}]}{c^\circ}\right) \cdot \frac{K_e^3}{K_s}$$

$$3\text{pH} > 3\text{p}K_e - \text{p}K_s - \log\left(\frac{[\text{Gd}^{3+}]}{c^\circ}\right)$$

Or la solution est une solution initialement limpide de  $\text{GdCl}_3$  à  $C = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , donc  $[\text{Gd}^{3+}] = C$  :

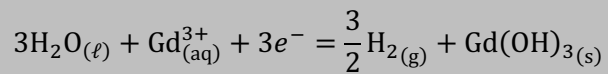
$$\text{pH} > \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_s - \frac{1}{3}\log\left(\frac{C}{c^\circ}\right) = 7,1$$

Le pH de début de précipitation vaut 7,1.

On en déduit que, si la solution est neutre initialement ( $\text{pH} = 7,0$ ), alors dès que les ions  $\text{HO}^-$  vont être générés à la cathode, la précipitation va se produire.

**19)** Comme indiqué dans les informations fournies, la précipitation se produit à la cathode, lieu de la **réduction** de l'eau. D'après le sens de branchement du générateur, **les électrons circulent** depuis

celui-ci **vers l'électrode de gauche** (sens contraire du courant  $I$ ). C'est donc à l'électrode de gauche que se produit la réduction, c'est donc là qu'il faut placer la solution de chlorure de gadolinium. La réduction de l'eau produit du **dihydrogène** (couple  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_{2(\text{g})}$ ), qui correspond aux bulles de gaz observées, ainsi que des ions  $\text{HO}^-$  qui provoquent la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium souhaitée, d'où la demi-équation électronique :



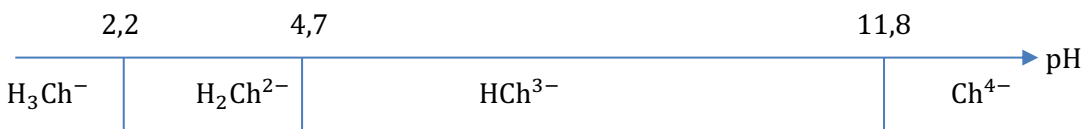
**20)** Le pont salin est imbibé d'une solution conductrice de nitrate de potassium : les porteurs de charge sont donc les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ . Dans le pont salin, le courant circule de l'électrode de droite vers l'électrode de gauche, or cela correspond au sens de déplacement des porteurs de charge positifs, donc :

Dans le pont salin, les ions  $\text{K}_{(\text{aq})}^+$  se déplacent du becher de droite vers celui de gauche et les ions  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$  se déplacent dans le sens inverse.

### Étude d'un complexe des ions $\text{Gd}^{3+}$ par spectrophotométrie

**21)** La première acidité de  $\text{H}_4\text{Ch}$  est forte, ce qui signifie que cette espèce ne peut exister qu'à l'état de traces dans l'eau car elle s'y dissocierait quantitativement en  $\text{H}_3\text{Ch}^- + \text{H}^+$ .

Les  $\text{p}K_{ai}$  indiqués correspondent donc aux couples  $\text{H}_3\text{Ch}^-/\text{H}_2\text{Ch}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{Ch}^{2-}/\text{HCh}^{3-}$  et  $\text{HCh}^{3-}/\text{Ch}^{4-}$ , d'où le diagramme de prédominance :



**22)** On voit sur le diagramme précédent qu'à  $\text{pH} = 5,9$ , **l'espèce largement prédominante est  $\text{HCh}^{3-}$** . Parmi les autres espèces, celle en concentration la moins négligeable est  $\text{H}_2\text{Ch}^{2-}$ , car c'est celle dont le domaine de prédominance est le moins éloigné de la valeur  $\text{pH} = 5,9$ .

On utilise la valeur de  $\text{p}K_a = 4,7$  pour le couple  $\text{H}_2\text{Ch}^{2-}/\text{HCh}^{3-}$  pour exprimer :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCh}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Ch}^{2-}]c^\circ}$$

On en tire :

$$\frac{[\text{H}_2\text{Ch}^{2-}]}{[\text{HCh}^{3-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ K_a} = 10^{\text{p}K_a - \text{pH}} = 10^{4,7 - 5,9} \approx 0,06$$

La concentration de  $\text{H}_2\text{Ch}^{2-}$  représente environ 6% de la concentration de  $\text{HCh}^{3-}$  à ce pH ; il est donc a priori pertinent de la négliger.

**23)** On commence par faire la liste de tous les solutés :

- les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HO}^-$ , présents dans toute solution aqueuse ;
- les différentes formes acido-basiques de l'acide citrique :  $\text{H}_3\text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$  ;
- les ions  $\text{Na}^+$  apportés par la soude.

Le pH étant connu, on trouve immédiatement :

$$[\text{H}^+] = (10^{-\text{pH}})c^\circ = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Et grâce au produit ionique de l'eau :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}(c^\circ)^2 = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Grâce au diagramme de distribution fourni, à  $\text{pH} = 5,9$ , on peut lire les pourcentages des formes acido-basiques de l'acide citrique : 6% pour  $\text{H}_2\text{A}^-$ , 71% pour  $\text{HA}^{2-}$  et 23% pour  $\text{A}^{3-}$ . Or la concentration totale est la concentration apportée initialement dans la fiole d'acide citrique, soit  $C_{tot} = \frac{0,0400 \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On en tire :

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = 0,06 \cdot C_{tot} = 0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HA}^{2-}] = 0,71 \cdot C_{tot} = 0,142 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^{3-}] = 0,23 \cdot C_{tot} = 0,046 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La proportion de  $\text{H}_3\text{A}$  ne peut être lue sur le diagramme car elle est trop faible à ce pH. Il faut donc utiliser la loi de Guldberg et Waage pour déterminer  $[\text{H}_3\text{A}]$ , car toutes les autres concentrations utiles sont maintenant connues.

Pour cela, il faut trouver le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$ . On le lit à l'intersection des courbes 1 et 2, où :  $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,1$ .

On écrit alors :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]c^\circ}$$

... dont on tire :

$$[\text{H}_3\text{A}] = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{K_a \cdot c^\circ} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour déterminer la concentration de l'ion  $\text{Na}^+$ , on peut utiliser la propriété d'électroneutralité de la solution aqueuse. Ayant constaté que les concentrations des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HO}^-$  étaient négligeables devant celles des ions de l'acide citrique, cela donne :

$$[\text{Na}^+] = 3[\text{A}^{3-}] + 2[\text{HA}^{2-}] + [\text{HA}^-] = 0,434 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En conclusion, la solution tampon a la composition suivante :

Espèces majoritaires :

$$[\text{Na}^+] = 0,434 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{H}_2\text{A}^-] = 0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{HA}^{2-}] = 0,142 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{A}^{3-}] = 0,046 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Espèces négligeables :

$$[\text{H}^+] = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{HO}^-] = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{H}_3\text{A}] = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**24)** Les ions  $\text{Na}^+$  étant spectateurs lors de la préparation de cette solution, la concentration apportée d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}(\text{OH})$  est directement égale à la concentration  $[\text{Na}^+] = 0,434 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  que l'on a calculée à la question précédente.

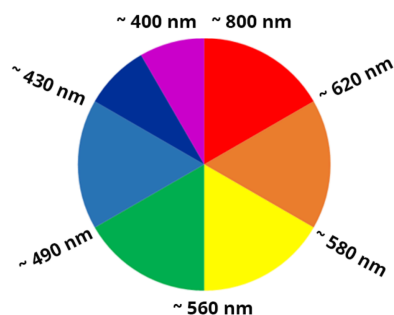
Or, dans la fiole de volume  $V_f = 200 \text{ mL}$ , on a :  $[\text{Na}^+] = \frac{c_b V_S}{V_f}$ , donc :

$$V_S = V_f \cdot \frac{[\text{Na}^+]}{c_b} = 86,8 \text{ mL}$$

Lors de la préparation de la solution tampon, on a ajouté  $V_S = 86,8 \text{ mL}$  de soude molaire.

*Note :* Les ions  $\text{HO}^-$  apportés par la soude ont eu pour rôle de déprotonner quantitativement l'acide citrique et de produire  $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$  dans les proportions calculées à la question précédente.

**25)** Pour prévoir la couleur d'une solution, il faut dessiner l'allure du cercle chromatique : la couleur perçue est la couleur complémentaire de celle absorbée, c'est-à-dire celle qui est à l'opposé sur le disque.



Pour la courbe 1, on n'a apporté que le chrome azurol S : on constate que le spectre de cette espèce possède une large bande d'absorption autour de  $\lambda_{max} \approx 430$  nm. La solution est donc **jaune-orange**.

Au fur et à mesure qu'on apporte de plus en plus d'ions  $Gd^{3+}$ , on constate que l'absorbance de la solution obtenue baisse aux alentours de 430 nm, mais augmente vers 550 nm. L'absorbance étant une grandeur additive, les courbes 2 à 6 consistent en la superposition des spectres du chrome azurol S et du complexe : plus on apporte d'ions  $Gd^{3+}$ , plus on formera de complexe et moins il restera de chrome azurol S, on évolue donc progressivement du spectre du chrome azurol S (courbe 1) à celui du complexe (courbe 7).

Pour la courbe 7, on peut penser qu'on a apporté assez d'ions  $Gd^{3+}$  pour consommer tout le chrome azurol S. Le spectre obtenu est donc celui du complexe, avec une large bande d'absorption aux alentours de  $\lambda_{max} \approx 550$  nm. On peut alors prévoir une solution de **couleur violette ou pourpre...**

**26)** On réalise le **bilan de matière** de la réaction de complexation  $xGd^{3+} + yHCh^{3-} = [Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$ , supposée quantitative lorsque le ligand est en excès ( $Gd^{3+}$  réactif limitant) :

	$Gd^{3+}$	$HCh^{3-}$	$[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$
Apporté	$C_{Gd} = qC_L$	$C_L$	0
Bilan si réaction quantitative et $Gd^{3+}$ limitant	0 (traces)	$C_L - \frac{y}{x}qC_L$	$\frac{qC_L}{x}$

Tableau en concentrations

L'absorbance suit la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire, puisqu'il y a deux espèces absorbantes :

$$A = \epsilon_L \ell [HCh^{3-}] + \epsilon_C \ell [Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$$

On remplace avec les valeurs issues du bilan de matière :

$$A = \epsilon_L \ell C_L \left(1 - \frac{y}{x}q\right) + \epsilon_C \ell C_L \frac{q}{x}$$

On trouve donc une relation affine de  $A$  en fonction de  $q$  :

$$A = \epsilon_L \ell C_L + q \cdot \ell C_L \left(\frac{\epsilon_C}{x} - \frac{y\epsilon_L}{x}\right)$$

D'après la courbe figure 2, on trouve que les points expérimentaux ( $q_i; A_i$ ) sont très bien alignés jusqu'à une valeur de  $q \approx 1,3$ , puisqu'ils sont tous très proches de la droite de régression linéaire (droite  $\mathcal{D}_1$ ) et disposés sans courbure apparente.

On peut donc valider l'hypothèse d'une réaction quantitative tant que  $C_{Gd} < 1,3C_L$ .

**27)** En analysant la figure 2, on voit qu'au-delà d'une certaine valeur de  $q$  (environ 2,0), l'absorbance se fixe à une valeur maximale (droite horizontale  $\mathcal{D}_2$ ), ce qui signifie que l'apport de davantage de  $Gd^{3+}$  n'entraîne plus la formation de davantage de complexe. On en déduit que, dans cette zone, le ligand est le réactif limitant et que la réaction est quantitative.

Dans l'intervalle  $1,3 < q < 2,0$ , les points ne sont pas alignés, car la réaction n'est pas quantitative



lorsqu'on est proche de la stœchiométrie. Cependant, l'extrapolation des droites  $\mathcal{D}_1$  et  $\mathcal{D}_2$  jusqu'à leur point d'intersection indique ce que *vaudrait* l'absorbance si la réaction restait quantitative en défaut de  $\text{Gd}^{3+}$  puis en excès de  $\text{Gd}^{3+}$ . L'abscisse de l'intersection, soit  $q = 1,5$ , donne donc les **proportions stœchiométriques** recherchées, ce qui s'écrit :

$$\frac{1,5C_L}{x} = \frac{C_L}{y}$$

Finalement, on en déduit :

$$\frac{x}{y} = 1,5$$

**28)** On réalise de nouveau le bilan de matière de la réaction de complexation, d'équation  $x\text{Gd}^{3+} + y\text{HCh}^{3-} + z\text{H}^+ = [\text{Gd}_x(\text{HCh})_y\text{H}_z]^{3(x-y)+z}$ , pour un taux d'avancement  $\alpha$ . La concentration de  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  n'a pas été indiquée dans le tableau car elle est maintenue constante grâce au tampon, dans chaque expérience.

	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{HCh}^{3-}$	$[\text{Gd}_x(\text{HCh})_y\text{H}_z]^{3(x-y)+z}$
Apporté	$C_{\text{Gd}} = 1,5C_L$	$C_L$	0
Bilan à l'équilibre (pour un taux d'avancement $\alpha$ )	$1,5C_L - x\alpha \frac{C_L}{y}$ $= 1,5C_L(1 - \alpha)$	$C_L(1 - \alpha)$	$\alpha \frac{C_L}{y}$

Tableau en concentrations

À l'équilibre, on peut appliquer la loi de Guldberg et Waage :

$$K_{xyz} = Q_{eq} = \frac{\left( \frac{[\text{Gd}_x(\text{HCh})_y\text{H}_z]^{3(x-y)+z}}{c^\circ} \right)}{\left( \frac{[\text{Gd}^{3+}]}{c^\circ} \right)^x \left( \frac{[\text{HCh}^{3-}]}{c^\circ} \right)^y \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^z}$$

$$K_{xyz} = \frac{\frac{\alpha C_L}{y c^\circ}}{\left( 1,5(1 - \alpha) \left( \frac{C_L}{c^\circ} \right) \right)^x \left( (1 - \alpha) \left( \frac{C_L}{c^\circ} \right) \right)^y \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^z}$$

$$K_{xyz} = \left( \frac{\alpha}{y} \right) \cdot (1,5)^{-x} \cdot (1 - \alpha)^{-x-y} \cdot \left( \frac{C_L}{c^\circ} \right)^{1-x-y} \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^{-z}$$

Or  $x = 1,5y$  d'après la question précédente. On obtient donc bien l'expression demandée :

$$K_{xyz} = (1,5)^{-1,5y} \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha)^{-2,5y} \cdot y^{-1} \cdot \left( \frac{C_L}{c^\circ} \right)^{1-2,5y} \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^{-z}$$

**29)** La valeur de  $C_L$  étant connue, et en supposant  $y = 2$ , la mesure de  $\alpha$  permet de calculer la constante conditionnelle  $K'_{32}$  pour chaque solution de pH connu.

On obtient ainsi un tableau de valeurs de  $K'_{32,i}$  en fonction de  $\text{pH}_i$

Or  $K'_{32} = K_{32z} \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^{+z}$ . Cette expression se linéarise en passant au logarithme :

$$\log K'_{32} = \log K_{32z} - z \cdot \text{pH}$$

Ainsi, en portant sur un graphe les points  $(\text{pH}_i; \log K'_{32})$ , on devrait obtenir des points alignés. Une régression linéaire donnera l'équation de la droite modèle  $y = a + b \cdot x$ , ce qui permettra, par

identification, de trouver  $\log K_{32z} = a$  et  $-z = b$ .

**30)** Connaissant maintenant les valeurs  $x = 3$ ,  $y = 2$  et  $z = 3$ , on trouve la formule du complexe :

