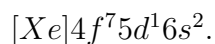


Le gadolinium

Le gadolinium est l'élément de numéro atomique $Z(\text{Gd}) = 64$. Le gadolinium à l'état métallique et certains de ses alliages sont utilisables comme absorbants neutroniques dans l'industrie nucléaire et pour la réfrigération magnétique, tandis que Gd^{3+} est employé comme agent de contraste en IRM et dans la composition de matériaux pour les lasers ou les piles à combustible.

La structure électronique de l'atome de gadolinium dans l'état fondamental est:



1. Indiquer quelle devrait être la configuration électronique de l'atome de gadolinium suivant les règles usuelles de remplissage des orbitales atomiques.

Solution: En remplissant les orbitales par $n+l'$ croissant, on obtient pour le gadolinium la structure électronique : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^85d^0$.

2. Justifier le fait que l'ion Gd^{3+} soit le cation le plus fréquemment observé du gadolinium.

Solution: En arrachant 3 électrons, on obtient : $\text{Gd}^{3+} : [\text{Xe}]4f^7$, et une sous-couche à moitié remplie stabilisante.

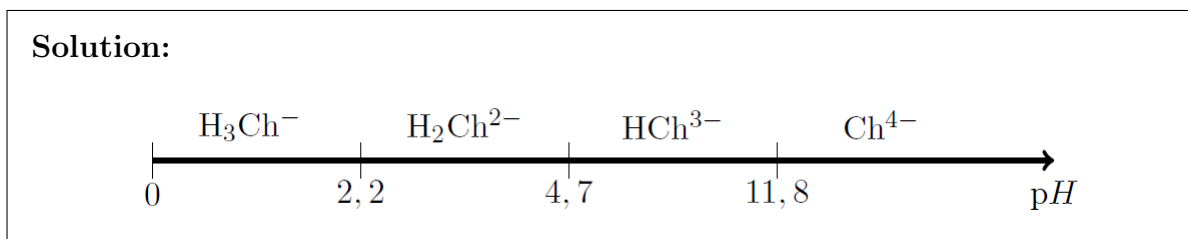
On considère la transformation chimique entre les ions Gd^{3+} et une espèce chimique L anionique ou neutre appelée ligand, qui peut être modélisée par une réaction d'équation $x \text{Gd}^{3+} + y \text{L}^{u-} = [\text{Gd}_x\text{L}_y]^{3x-uy}$. Cette réaction est dite réaction de complexation et l'espèce $[\text{Gd}_x\text{L}_y]^{3x-uy}$ est appelée complexe.

Les ions Gd^{3+} n'absorbent pas les photons du domaine UV-visible et ne peuvent donc pas être dosés directement par spectrophotométrie UV-visible. Toutefois il existe des ligands, comme le chrome azurol S, avec lesquels les ions Gd^{3+} forment des complexes colorés dont le spectre d'absorption UV-visible est très différent de celui des ligands seuls. La réaction de complexation avec le chrome azurol S permet ainsi le dosage des ions Gd^{3+} .

Le chrome azurol S, qu'on notera H_4Ch pour simplifier, est un tétra-acide. La première acidité est forte dans l'eau, les trois autres constantes d'acidité valent :

$$pK_{a1} = 2,2 ; pK_{a2} = 4,7 ; pK_{a3} = 11,8.$$

3. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques du chrome azurol S en fonction du pH .



On suit, par spectrophotométrie UV-visible, la formation d'un complexe $[\text{Gd}_x(\text{HCh})_y]^{3(x-y)}$ par addition progressive de nitrate de gadolinium (III) à une solution de chrome azurol S tamponnée à $pH = 5,9$. La figure 1 donne une série de spectres enregistrés après des additions successives de nitrate de gadolinium, la courbe 1 correspondant au chrome azurol S seul. La figure 2 donne l'absorbance de la solution à 545 nm en fonction du rapport $q = [\text{Gd}^{3+}]/C_L$, avec $[\text{Gd}^{3+}]$ concentration totale en gadolinium et C_L concentration totale en chrome azurol S sous toutes ses formes, soit la concentration initiale apportée en négligeant les effets de dilution.

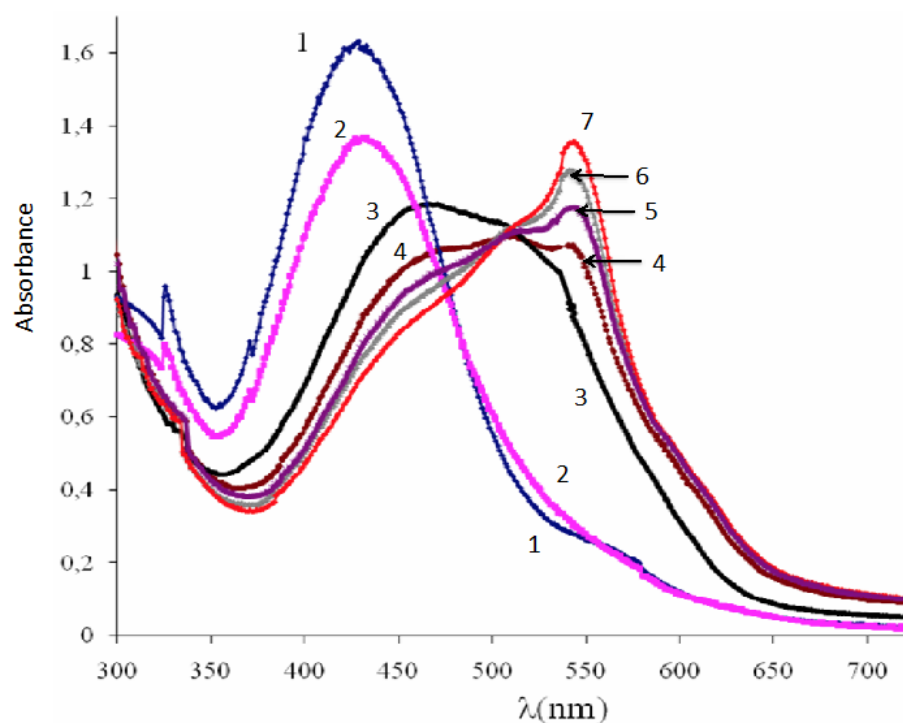


Figure 1: spectres d'absorption UV-visible obtenus après ajouts successifs de nitrate de gadolinium dans la solution de chrome azurol S.

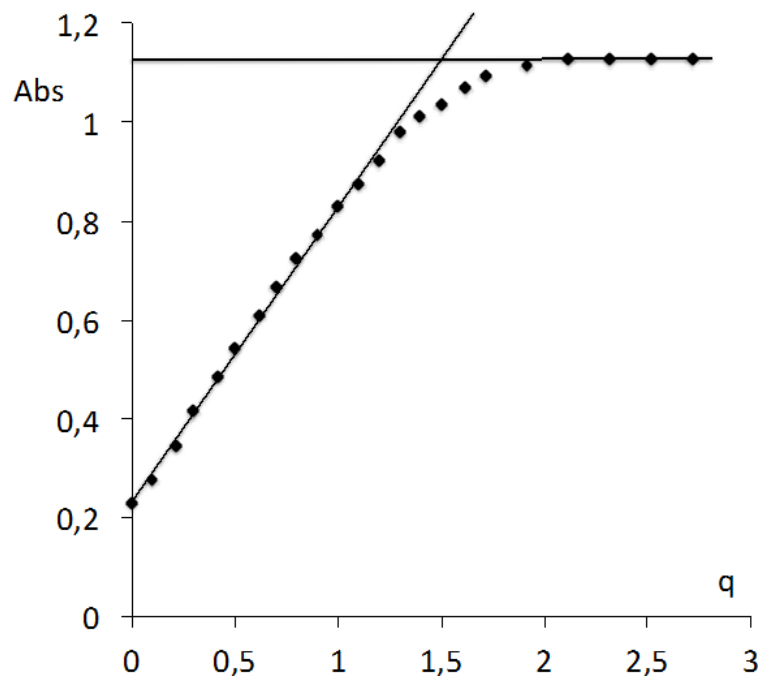


Figure 2: absorbance à 545 nm en fonction du rapport $q = [Gd^{3+}]/C_L$.

4. Quelle est la couleur du complexe formé ? Expliquer qualitativement l'évolution des courbes de la figure 1.

Solution: Le complexe formé absorbe préférentiellement autour de 550 nm, c'est à dire dans le vert ; il est de couleur violette.

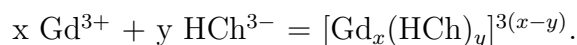
L'absorbance résulte de l'absorption due au ligand et au complexe (l'ion métallique n'absorbe pas dans le visible). Le ligand absorbe essentiellement dans le violet.

Au cours du dosage, le ligand est consommé et le pic d'absorbance dans le violet disparaît. La formation du complexe entraîne l'apparition d'un pic d'absorbance dans le vert au cours du dosage.

On note ε_L le coefficient d'absorption molaire du ligand et ε_C celui du complexe, pour une longueur d'onde de 545 nm. On considère que la réaction de formation du complexe est quantitative.

5. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe $[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$. Lorsque le ligand est en excès, exprimer l'absorbance A de la solution à 545 nm en fonction de ε_L , ε_C , C_L , q , x , y et la longueur de la cuve l .

Solution: Pour $pH = 5,9$, la forme du chrome azurol à considérer est HCh^{3-} .
Équation de réaction :



Le tableau d'avancement de la réaction est :

	Gd^{3+}	HCh^{3-}	$[\text{Gd}_x(\text{HCh})_y]^{3(x-y)}$
$t = 0$	$q \cdot C_L$	C_L	0
t_{eq}	0	$C_L - \frac{y \cdot q \cdot C_L}{x}$	$\frac{q \cdot C_L}{x}$

On applique la relation de Beer-Lambert (2 espèces absorbent) :

$$A = l \cdot C_L \left(\varepsilon_L \left(1 - \frac{y \cdot q}{x} \right) + \varepsilon_C \cdot \frac{q}{x} \right).$$

6. A partir de la figure 2, expliquer comment obtenir la relation entre x et y et la donner.

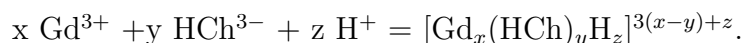
Solution: Le ligand absorbant beaucoup moins que le complexe à 550 nm, on peut se limiter au rôle du complexe pour analyser l'absorbance :

- avant l'équivalence, l'absorbance augmente proportionnellement à l'apparition du complexe ;
- après l'équivalence, il ne se forme plus de complexe et l'absorbance n'évolue plus ;
- l'intersection des deux droites de tendance permet de déterminer le point d'équivalence (l'arrondi des points expérimentaux est du à la réaction de contrôle au voisinage de l'équivalence).

L'équivalence est associée à $q_E = 1,5$. De plus à l'équivalence, les deux réactifs sont limitants et d'après le tableau d'avancement $C_L - \frac{y \cdot q_E \cdot C_L}{x} = 0$, c'est à dire :

$$x = q_E \cdot y = 1,5 \cdot y.$$

En réalité les ions H^+ interviennent dans la complexation, l'équation de la réaction de formation du complexe s'écrit alors :



On note K_{xyz} sa constante d'équilibre.

On appelle C_L la concentration totale en chrome azurole S (et donc sa concentration initiale) et α le taux de formation du complexe, défini par le rapport de la concentration

en complexe sur sa concentration si la transformation était totale ($0 \leq \alpha \leq 1$). On étudie le cas où la quantité de gadolinium est telle que $q = 1,5$ selon la figure 2, et on mesure l'avancement à différents pH .

7. A l'aide d'un tableau d'avancement, en utilisant la relation de la question précédente et en supposant le pH constant tout au long de la transformation, montrer qu'à l'équilibre du système on a la relation:

$$K_{xyz} = (1,5)^{-1,5y} \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha)^{-2,5y} \cdot y^{-1} C_L^{1-2,5y} \cdot [H^+]^{-z}.$$

Solution: Le tableau d'avancement de la réaction est, en notant ξ_V l'avancement volumique (le sujet a déjà pris la lettre x) :

	Gd^{3+}	HCh^{3-}	H^+	$[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$
$t = 0$	$q \cdot C_L$	C_L	tampon	0
t	$q \cdot C_L - x \cdot \xi_V$	$C_L - y \cdot \xi_V$	tampon	ξ_V

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{xyz} = \frac{\xi_V \cdot c^{o(x+y+z)}}{(q \cdot C_L - x \cdot \xi_V)^x \cdot (C_L - y \cdot \xi_V)^y \cdot [H^+]^z}.$$

La réaction est totale : $\xi_{eq} = \frac{q \cdot C_L}{x}$. Le taux de formation vaut donc : $\alpha = \frac{\xi_V}{\frac{q \cdot C_L}{x}}$.

L'avancement volumique s'écrit donc :

$$\xi_V = \alpha \cdot \frac{q \cdot C_L}{x}.$$

On le remplace dans la constante d'équilibre :

$$K_{xyz} = \frac{\alpha \cdot \frac{q \cdot C_L}{x} \cdot c^{o(x+y+z)}}{(q \cdot C_L - x \cdot \alpha \cdot \frac{q \cdot C_L}{x})^x \cdot (C_L - y \cdot \alpha \cdot \frac{q \cdot C_L}{x})^y \cdot [H^+]^z}.$$

On sait que $x = q \cdot y$ et $q = 1,5$. On arrive donc à la bonne relation.

On fait l'hypothèse que x et y sont les plus petits entiers vérifiant la relation de la question 6, à savoir $x = 3$ et $y = 2$. On définit la constante conditionnelle K'_{32z} par $K_{32z} = K'_{32z} \cdot [H^+]^{-z}$.

8. Expliquer comment déterminer expérimentalement z et K_{32z} .

Solution: On applique la fonction \log à la relation $K_{32z} = K'_{32z} \cdot [H^+]^{-z}$. Il vient :

$$\log(K_{32z}) = \log(K'_{32z}) + z \cdot pH.$$

On a donc :

$$\log(K'_{32z}) = \log(K_{32z}) - z \cdot pH.$$

Pour les différentes expériences à différents pH , on mesure le taux de formation de complexe, on trace alors $\log(K'_{32z})$ en fonction du pH .

La pente permet de déterminer le coefficient z et l'ordonnée à l'origine donne accès à la constante K_{32z} .