

## Mines-Ponts Chimie PSI 2020 (Le gadolinium) <sup>1</sup>

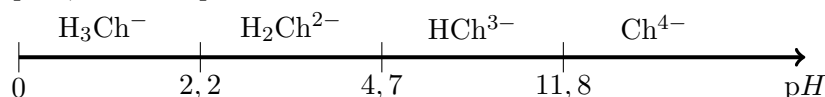
**Q1.** En remplissant les orbitales par  $n + \ell$  croissant, on obtient pour le gadolinium la structure électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^8 5d^0$

En conséquence Gd :  $[Xe]4f^8 5d^0 6s^2$ .

La sous-couche  $f$  disposant de sept cases quantiques, la structure réelle de l'énoncé est privilégiée par la présence d'électrons célibataires de spins parallèles (règle de Hund).

**Q2.** En arrachant 3 électrons, on obtient :  $Gd^{3+} : [Xe]4f^7$ , et une **sous-couche à moitié remplie** stabilisante comme expliqué ci-dessus.

**Q3.** La première acidité est forte et  $H_4Ch$  n'existe pas dans l'eau. Pour un couple acide/base noté  $AH/A^-$  :  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$ , la frontière correspond donc à  $pH = pK_a$ , en conséquence :



**Q4.** Le complexe formé absorbe préférentiellement autour de 550 nm, c'est à dire dans le vert ; absorbant peu le bleu et le rouge, 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.**

**Q5.** Pour  $pH = 5,9$ , la forme du chrome azurol à considérer est  $HCh^{3-}$ .

Équation de réaction :  $xGd^{3+} + yHCh^{3-} = [Gd_x(HCh)_y]^{3x-3y}$ .

Les effets de dilution étant négligés, on peut dresser un tableau d'avancement sur les concentrations. Pour cette réaction quantitative avant équivalence :

$xGd^{3+}$	+	$yHCh^{3-}$	=	$[Gd_x(HCh)_y]^{3x-3y}$
$qC_L$		$C_L$		0
$\approx 0$		$C_L - yqC_L/x$		$qC_L/x$

De manière générale, pour des espèces  $X_i$ , de coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon_i$  et une cuve de longueur  $\ell$ , la loi de Beer-Lambert assure que :  $A = \ell \sum_i \varepsilon_i [X_i]$ , c'est à dire dans le cas présent :

$$A = \ell C_L \left[ \varepsilon_L \left(1 - \frac{yq}{x}\right) + \varepsilon_C \frac{q}{x} \right]$$

**Q6.** 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  $C_L - yq_EC_L/x = 0$ , c'est à dire  $x = q_E y = 1,5y$ .

**Q7.** On dresse un tableau d'avancement pour cette réaction équilibrée,  $\xi$  désignant ici une concentration et non un nombre de moles.

$xGd^{3+}$	+	$yHCh^{3-}$	+	$zH^+$	=	$[Gd_xHCh_y]^{3x-3y}$
$qC_L$		$C_L$		tampon		0
$qC_L - x\xi$		$C_L - y\xi$		tampon		$\xi$

$$K_{xyz} = \frac{\xi}{[qC_L - x\xi]^x [C_L - y\xi]^y} \times \frac{1}{[H^+]^z}$$

Pour une réaction totale, d'après la question précédente  $\xi_{max} = qC_L/x$ , en conséquence :  $\alpha = \xi/\xi_{max}$  et  $\xi = \alpha \times qC_L/x$ .

En reportant dans la constante d'équilibre, il vient :

$$K_{xyz} = \frac{\alpha q C_L / x}{(q C_L - \alpha q C_L)^x (C_L - y q C_L \alpha / x)^y} \times \frac{1}{[H^+]^z}$$

Compte tenu que  $x = qy$  avec  $q = 1,5$ , on en déduit la formule demandée :

1. Remarques : [cedric.grange@laposte.net](mailto:cedric.grange@laposte.net)

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

**Q8.** On a alors une relation de la forme :  $K_{32z} = K'_{32z}(\alpha)[\text{H}^+]^{-z}$ . En prenant le logarithme de cette expression, il vient :

$$\log(K_{32z}) = \log(K'_{32z}(\alpha)) + z \times \text{pH} \Leftrightarrow \log(K'_{32z}(\alpha)) = \log(K_{32z}) - z \times \text{pH}$$

Pour les différentes expériences à différents  $\text{pH}$ , on mesure le taux de formation de complexe, on trace alors  $\log(K'_{32z}(\alpha))$  en fonction de  $\text{pH}$ . **La pente permet de déterminer le coefficient  $z$  et l'ordonnée à l'origine donne accès à la constante  $K_{32z}$ .**

**Q9.** La coordinence, nombre de plus proches voisins, vaut **8**, cela se comprend facilement en considérant l'entité au centre du cube entouré des huit entités sur les sommets.

**Q10.** Les huit entités aux sommets comptent pour  $1/8$  et celle du centre est en propre dans la maille, **le contenu propre est égal à 2** et donc pour la masse volumique :

$$\rho_{\text{Gd}} = \frac{2M_{\text{Gd}}}{N_a a^3}$$

**Q11.** La tangence est réalisée selon la grande diagonale du cube :  $4r = a\sqrt{3}$ .

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 406 \times \frac{7}{4} \times \frac{1}{4} \approx \frac{7 \times 10^2}{4} \Rightarrow r \approx 1,8 \times 10^2 \text{ pm}$$

En conformité avec la valeur en annexe.

**Q12.** On observe 5 composés définis pour des fractions molaires en gadolinium de l'ordre de : 0,14; 0,17; **0,18**; **0,33**; **0,50**; seuls les trois derniers étant à point de fusion congruent.

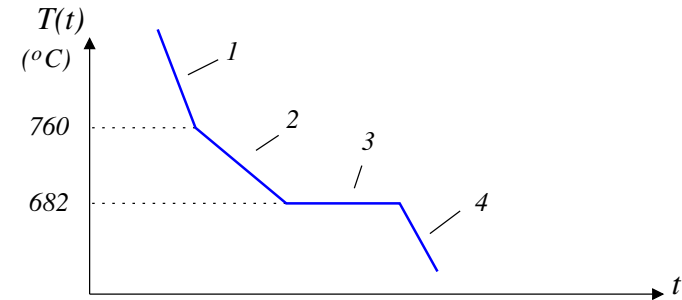
Pour les formules de ces trois derniers composés :

- fraction  $\approx 0,18$  :  $\text{Cu}_{82}\text{Gd}_{18} \Rightarrow \text{Cu}_9\text{Gd}_2$ ;
- fraction  $\approx 0,33$  :  $\text{Cu}_{67}\text{Gd}_{33} \Rightarrow \text{Cu}_2\text{Gd}$ ;
- fraction  $\approx 0,50$  :  $\text{Cu}_{50}\text{Gd}_{50} \Rightarrow \text{CuGd}$ .

**Q13.** On observe successivement :

1. une phase liquide homogène contenant  $\text{Cu}_{(\ell)}$  et  $\text{Gd}_{(\ell)}$ ;
2. la phase liquide homogène et le solide  $\text{CuGd}_{(s)}$  (ralentissement du refroidissement dû à la solidification);

3. la phase liquide homogène, le solide  $\text{CuGd}_{(s)}$  et le solide  $\text{Gd}_{(s)}$  (palier eutectique);
4. deux phases solides non miscibles : le solide  $\text{CuGd}_{(s)}$  et le solide  $\text{Gd}_{(s)}$ ;



L'état final est composé de deux solides  $\text{CuGd}_{(s)}$  et  $\text{Gd}_{(s)}$  et l'on doit retrouver la proportion en entité de 40% de cuivre ce qui impose : **67% de  $\text{CuGd}_{(s)}$  et 33% de  $\text{Gd}_{(s)}$** . Pour le comprendre on peut raisonner sur 100 entités réparties initialement en 40 entités Cu et 60 entités Gd et à la fin en 40 entités  $\text{CuGd}$  et 20 entités Gd, ce qui correspond bien à  $2/3$  de  $\text{CuGd}$  et  $1/3$  de Gd.

**Q14.** On peut commencer par déterminer graphiquement la pente de la courbe :

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=1} = \frac{\Delta T}{\Delta x} \approx \frac{1313 - 682}{1 - 0,677} \approx \frac{630}{0,32} \text{ K}$$

En dérivant la formule proposée par rapport à  $x$  :

$$\frac{d \ln(x)}{dx} = \frac{1}{x} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{RT^2} \frac{dT}{dx} \quad \Rightarrow \quad \Delta_{\text{fus}} H^\circ = \frac{RT_f^2}{\Delta T / \Delta x}$$

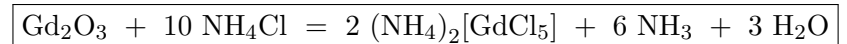
$$\Delta H_{\text{fus}}^\circ = \frac{8,31 \times (1,59 \times 10^3)^2 \times 0,32}{630} \approx \frac{8,31 \times 1,6^2 \times 3,2}{6,3} \times 10^3$$

$$\Delta H_{\text{fus}}^\circ \approx 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction de fusion du gadolinium est :  $\text{Gd}_{(s)} = \text{Gd}_{(\ell)}$ , compte tenu des données :

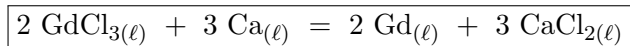
$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Gd}_{(\ell)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Gd}_{(s)}) \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} H^\circ = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Q15.** On peut proposer en considérant que les autres produits formés sont  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :



**Q16.** Pour déterminer les états chimiques, on se reporte aux températures de

fusion données en kelvin quand la température de réaction est donnée en degrés Celsius ( $T = 1350^\circ\text{C} = 1623\text{ K}$ ).



En appliquant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times 10 + 3 \times (-768) - 2 \times (-967) - 3 \times 9 \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -377 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 74 + 3 \times 131 - 2 \times (198) - 3 \times 50 \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -5 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ce qui donne dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ = -377 \times 10^3 - (1350 + 273) \times (-5) \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -3,6 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Compte tenu de la valeur obtenue,  $K^\circ \gg 1$ . En supposant les phases liquides non miscibles  $Q_r = 1$ ;  $Q_r < K^\circ$ , on observe une **réaction dans le sens direct jusqu'à rupture d'équilibre** (phases pures condensées) et disparition du chlorure de gadolinium.

**Q17.** Le chauffage bref (à  $T = 1623\text{ K}$ ) et sous vide ( $0,1\text{ Pa}$ ) permet de **purifier le métal Gd**(<sub>s</sub>). Compte tenu des températures de sublimation fournies, on observe seulement la vaporisation du calcium.

**Q18.** La constante d'équilibre  $K_s = [\text{Gd}^{3+}] [\text{HO}^-]^3$  est définie en présence du précipité.

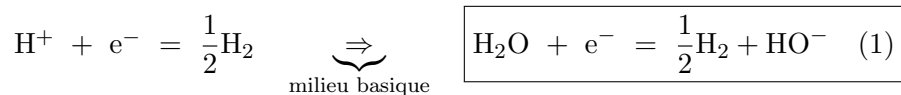
À l'apparition du précipité le gadolinium est encore quasi-totalement en solution de concentration égale à la concentration de travail  $c_t$ , on en déduit pour le  $\text{pH}$  frontière :

$$K_s = c_t \times [\text{HO}^-]_f^3 \Rightarrow [\text{HO}^-]_f^3 = K_s/c_t$$

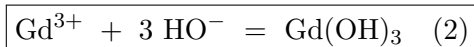
$$[\text{HO}^-]_f^3 = \frac{2 \times 10^{-23}}{10^{-2}} = 2 \times 10^{-21} \Rightarrow [\text{HO}^-]_f = \sqrt[3]{2} \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C'est à dire  $\text{pH} \approx 7$ .

**Q19.** À la cathode on observe la réduction de l'eau :

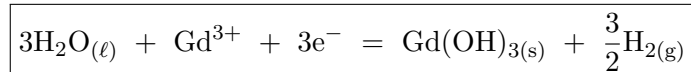


Équation de précipitation de l'hydroxyde de gadolinium :

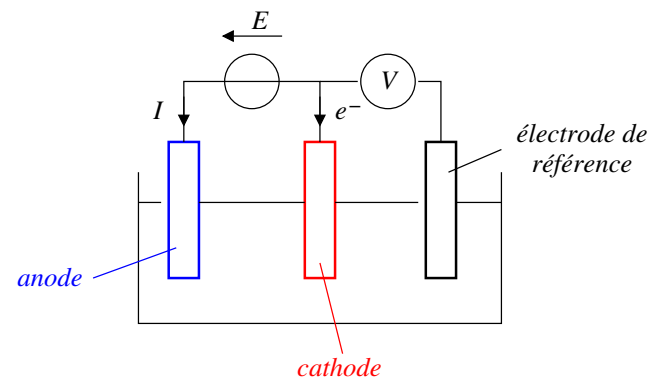


En combinant les relations (1) et (2), on en déduit la demi-équation se déroulant

à la cathode :



**Q20.** Un générateur est nécessaire pour réaliser l'électrolyse de l'eau ; si l'on veut de plus contrôler le potentiel de la cathode, il faut disposer d'un voltmètre mesurant la différence de potentiel entre la cathode et une électrode de référence de potentiel connu et fixé.



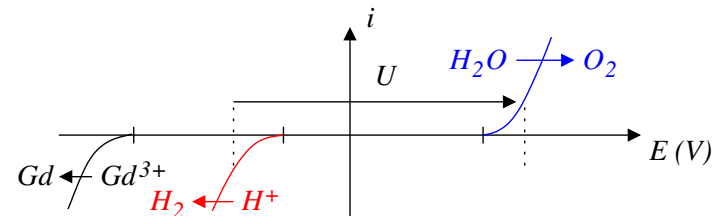
**Q21.** Traçons de manière qualitative les courbes intensité-potentiel dans le cadre de cette électrolyse et commençons par déterminer les potentiels de Nernst des couples présents en se plaçant à  $\text{pH} = 7$ .

$$\text{— H}^+/\text{H}_2 : E = 0 - 0,06 \times 7 \Rightarrow E = -0,42 \text{ V} ;$$

$$\text{— O}_2/\text{H}_2\text{O} : E = 1,23 - 0,06 \times 7 \Rightarrow E = 0,81 \text{ V} ;$$

$$\text{— Gd}^{3+}/\text{Gd} : E = -2,40 + 0,02 \log(10^{-2}) \Rightarrow E = -2,44 \text{ V} .$$

Faute d'information, on ne tient pas compte des surtensions à vide des couples de l'eau même si ces surtensions existent en pratique, elles ne semblent pas en mesure de modifier la réaction observée.



En imposant une tension  $U$  aux bornes du générateur, on réalise l'électrolyse de l'eau. **Le potentiel standard du couple  $\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}$  est trop négatif pour que la réduction du gadolinium soit observée.**

**Q22.** Commençons par exprimer la charge électrique  $Q$  ayant circulé de deux manières :

- *point de vue électrique* :  $Q = I \times T = j \times S \times T$  avec  $T$  la durée de l'expérience,  $I$  l'intensité du courant,  $j$  le vecteur courant et  $S$  l'aire de la surface sur laquelle s'effectue le dépôt ;
- *point de vue chimique* :

$$Q = n_e \times \mathcal{F} = 3n_{\text{Gd}(\text{OH})_3} \times \mathcal{F} = \frac{3m_{\text{Gd}(\text{OH})_3}}{M_{\text{Gd}(\text{OH})_3}} \times \mathcal{F}$$

En comparant ces deux relations, il vient :

$$\boxed{\frac{m_{\text{Gd}(\text{OH})_3}}{S} = \left( \frac{j \times M_{\text{Gd}(\text{OH})_3}}{3\mathcal{F}} \right) \times T = a \times T}$$

$a$  correspond au coefficient directeur de la droite de la figure 4, on le détermine de deux manières :

- à l'aide de la formule théorique :

$$a_{th} = \frac{10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \times 208 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx \frac{1}{150} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- à l'aide de la courbe expérimentale :

$$a_{exp} \approx \frac{2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}}{8 \text{ min}} \approx \frac{1}{240} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le rapport de ces deux grandeurs conduit au rendement faradique  $\eta$  :

$$\eta = \frac{a_{exp}}{a_{th}} = \frac{150}{240} \approx \frac{150}{250} \approx \frac{3}{5} \Rightarrow \boxed{\eta \approx 0,6}$$

Comme expliqué à la question 21, le rendement faradique inférieur à l'unité ne semble pas être dû à une réaction compétitive à la cathode, **peut-être que le solide ne précipite pas totalement.**