

## TP 5 Synthèse et analyse d'un complexe du nickel (II)

### 1. Principe

Il s'agit ici de préparer un cation complexe nickel ammoniac, de le précipiter sous forme de son chlorure, et de déterminer la formule de ce solide en utilisant différentes méthodes de dosage : spectrophotométrie pour l'élément nickel, dosage avec indicateur coloré pour les ions chlorure, et dosage acide-base pour les ligands ammoniac. Pour l'analyse, on utilisera du solide préparé à l'avance, présumé sec.

### 2. Synthèse

- Dissoudre 5,6 g de sulfate de nickel hexahydraté dans 5 mL d'eau.
- Dissoudre par ailleurs 2,5 g de chlorure de sodium dans le minimum d'eau. Ajouter au mélange précédent sous agitation magnétique.

Sous la hotte :

- Transférer sans perte le mélange obtenu dans un autre bécher contenant 20 mL de solution concentrée d'ammoniac.
- Ajouter 5 mL d'une solution de chlorure d'ammonium à 5 mol/L.
- Laisser sous la hotte dans un bain d'eau glacée pendant une vingtaine de minutes.
- Filtrer sur fritté sous la hotte, laver avec un peu de solution d'ammoniac, puis un peu d'alcool, puis un peu d'éther, en laissant bien essorer à chaque lavage. (*un peu = ? : couper le vide, verser le **minimum** de liquide pour que le solide baigne, remettre le vide*)
- Placer dans une boîte de Petri préalablement pesée, laisser sécher à l'air. Peser à la fin de la séance au moment de calculer le rendement.

### 3. Analyse

#### 3.1. Dosage de l'élément nickel par spectrophotométrie.

##### 3.1.1. Préparation d'une gamme d'étalonnage.

On dispose d'une solution A préparée avec 8,00 g de sulfate de nickel hexahydraté pour 100 mL. Verser dans quatre fioles jaugées de 50 mL respectivement 5, 10, 15, 20 mL de cette solution. Compléter avec de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L. Soient B<sub>1</sub> à B<sub>4</sub> les quatre solutions obtenues.

##### 3.1.2. Préparation de la solution d'étude.

Peser avec précision une masse de sel complexe voisine de 400 mg. Dissoudre dans 25 mL d'acide sulfurique à 0,5 mol/L. Soit S cette solution.

##### 3.1.3. Mesures à effectuer

Enregistrer et imprimer le spectre entre 350 et 800 nm pour la solution étalon la plus concentrée. Déterminer l'absorbance à la longueur d'onde que vous choisirez (et indiquerez dans le compte rendu) des solutions B<sub>1</sub> à B<sub>4</sub> et de la solution S.

### 3.2. Dosage de l'ammoniac par réaction acide-base.

Peser avec précision une masse de sel complexe voisine de 150 mg.

Ajouter 5 mL d'acide nitrique à 1 mol/L et de l'eau jusqu'à un volume de l'ordre de 50 mL.

Doser par la soude à 0,20 mol/L, avec l'hélianthine comme indicateur coloré.

### 3.3. Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr.

#### 3.3.1. Principe.

Les ions chlorure sont dosés par les ions argent (I) avec lesquels ils forment un précipité blanc très peu soluble. Les ions argent forment aussi un précipité avec les ions chromate : ce précipité est rouge, et moins insoluble que le précédent. Il apparaît donc quand il ne reste plus d'ions chlorure, et son apparition est le signe de l'équivalence. Le pH doit être bien contrôlé : trop acide, les ions chromate sont transformés en leur acide conjugué, et trop basique, les ions argent précipitent sous forme d'hydroxyde.

#### 3.3.2. Mode opératoire.

Peser avec précision une masse de sel complexe voisine de 150 mg.

Dissoudre dans 50 mL d'eau distillée, et amener à pH voisin de 7 par addition d'acide nitrique.

Ajouter quelques gouttes de solution de chromate de potassium.

Doser par le nitrate d'argent à 0,150 mol/L.

## **4. Compte rendu.**

### 4.1. Dosage du nickel.

*Q1. Déterminer la quantité d'ions nickel dans la pesée. Détailler le raisonnement.*

*Q2. En admettant que le complexe ne contient qu'un atome de nickel, déterminer la masse molaire du composé constituant le solide.*

### 4.2. Dosage de l'ammoniac.

*Q3. Analyser le dosage, en justifiant en particulier le choix de l'indicateur coloré. Il pourra être utile de donner l'allure sommaire de la courbe de dosage pHmétrique du mélange étudié.*

*Q4. Déterminer la quantité d'ammoniac contenue dans la pesée.*

*Q5. En déduire la quantité présente dans 1 mole de solide. Commenter. On notera  $n$  cette grandeur par la suite.*

### 4.3. Dosage des ions chlorure.

*Q6. Déterminer la quantité d'ions chlorure présents dans la pesée puis dans 1 mol de sel complexe (notée  $m$  dans la suite). Commenter.*

#### 4.4. Conclusion et retour sur la synthèse.

Q7. Quelle formule  $Ni(NH_3)_nCl_m$  pouvez-vous finalement attribuer à ce solide ? Discuter.

Q8. Si on admet que l'espèce limitante dans la synthèse est l'ion nickel, quel est le rendement de votre synthèse ?

Q9. Quel est le rôle du chlorure d'ammonium dans la synthèse ?

#### 4.5. Au sujet de la méthode de Mohr.

Q10. L'énoncé dit que le chromate d'argent est moins insoluble que le chlorure d'argent. Pourtant son  $K_s$  est plus petit. N'est-ce pas contradictoire ?

Q11. Montrer qu'à pH 7 la précipitation de l'hydroxyde d'argent ne perturbe pas le dosage.

Q11. Quelle est la concentration des ions argent à l'équivalence du dosage des ions chlorure ? Quelle doit être la concentration en ions chromate pour que la couleur rouge apparaisse exactement à l'équivalence des chlorures ? Que se passe-t-il si on en met un peu plus ?

DONNEES :

pKa de l'hélianthine : 3,7

pKa du couple  $NH_4^+ / NH_3$  : 9,2

pKs de AgCl : 10

pKs de AgOH : 10,5

pKs de  $Ag_2CrO_4$  : 12

pKa de  $HCrO_4^- / CrO_4^{2-}$  : 6,5