

## TP 9 : SYNTHÈSE ET ANALYSE D'UN COMPLEXE DE NICKEL

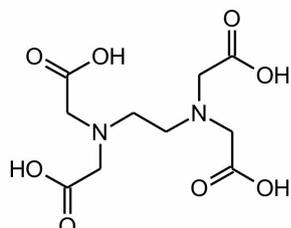
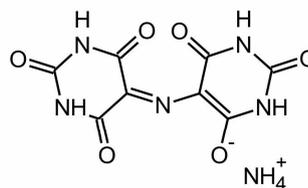
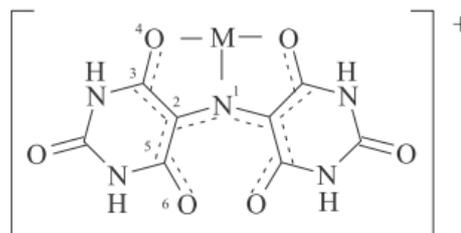
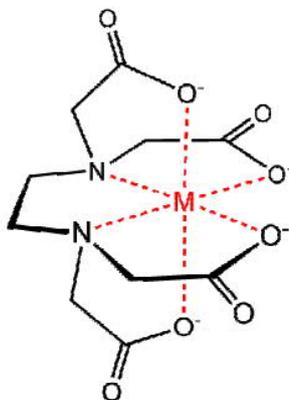
### DOCUMENTS

#### DOCUMENT 1 : DONNÉES DE SÉCURITÉ

Ammoniaque concentré		<p>H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.</p> <p>H335 : Peut irriter les voies respiratoires.</p> <p>H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques.</p>
Chlorure de nickel hexahydraté		<p>H301 : Toxique en cas d'ingestion.</p> <p>H315 : Provoque une irritation cutanée.</p> <p>H331 : Toxique par inhalation.</p> <p>H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p>
Ethanol		<p>H225 : Liquide et vapeurs très inflammables.</p>
Ether		<p>H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.</p> <p>H302 : Nocif en cas d'ingestion.</p> <p>H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges.</p>
Solution d'hydroxyde de sodium		<p>H315 : Provoque une irritation cutanée.</p> <p>H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.</p>

## DOCUMENT 2 :

## DONNEES THERMODYNAMIQUES ET COULEURS DES COMPLEXES DU NICKEL EN SOLUTION AQUEUSE

Acide éthylène-diamine-tétraacétique  
(EDTA : H<sub>4</sub>Y)Ligand hexadentate : Y<sup>4-</sup>Murexide (H<sub>4</sub>In<sup>-</sup>)Ligand tridentate : H<sub>4</sub>In<sup>-</sup>

## Constantes d'acidité des ligands :

EDTA	pK <sub>A,1</sub> (H <sub>4</sub> Y/H <sub>3</sub> Y <sup>-</sup> ) = 2,0	pK <sub>A,2</sub> (H <sub>3</sub> Y <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup> ) = 2,7	pK <sub>A,3</sub> (H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup> /HY <sup>3-</sup> ) = 6,4	pK <sub>A,4</sub> (HY <sup>3-</sup> /Y <sup>4-</sup> ) = 10,2
Murexide	pK <sub>A,1</sub> (H <sub>5</sub> In/H <sub>4</sub> In <sup>-</sup> ) = 1,6	pK <sub>A,2</sub> (H <sub>4</sub> In <sup>-</sup> /H <sub>3</sub> In <sup>2-</sup> ) = 9,0	pK <sub>A,3</sub> (H <sub>3</sub> In <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> In <sup>3-</sup> ) = 10,5	pK <sub>A,4</sub> (H <sub>2</sub> In <sup>3-</sup> /HIn <sup>4-</sup> ) = 13,5
NH <sub>3</sub>	pK <sub>A</sub> = 9,2			

## Constantes de formation globale de complexes :

Complexe	NiY <sup>2-</sup>	NiH <sub>4</sub> In <sup>+</sup>	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> <sup>2+</sup>
log(β)	18,6	11,3	8,5

## Couleurs de composés en solution aqueuse :

EDTA	H <sub>4</sub> Y	H <sub>3</sub> Y <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup>	HY <sup>3-</sup>	Y <sup>4-</sup>
Couleur	incolore	incolore	incolore	incolore	incolore

Murexide	H <sub>5</sub> In	H <sub>4</sub> In <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> In <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> In <sup>3-</sup>
Couleur	jaune	pourpre	violet	bleu

Nickel	Ni <sup>2+</sup> libre	NiH <sub>4</sub> In <sup>+</sup>	NiY <sup>2-</sup>
Couleur	vert	Brun clair	bleu

Masses Molaires en g.mol<sup>-1</sup> : Ni : 58,7 ; Cl : 35,45 ; N : 14 ; H : 1 ; O : 16pK<sub>A</sub> (Héliantine) = 3,7

# PROTOCOLE

## OBJECTIFS EXPERIMENTAUX :

- Synthétiser un complexe ammino nickel II :  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ , **sous forme d'un sel solide**



- Comprendre / réaliser un protocole permettant à terme de déterminer la stœchiométrie complexe synthétisé  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_w^{2+}$ .

## TRAVAIL EXPERIMENTAL A EFFECTUER PENDANT LA SEANCE :

### **1) Lire avec soin les données de sécurité, relatives aux produits utilisés pendant le TP**

### **2) Réaliser la synthèse du complexe selon le protocole décrit ci-dessous.**

- Peser **précisément**, dans un bécher, environ 5 g de chlorure de nickel hexahydraté.
- Ajouter 4 mL d'eau et agiter jusqu'à dissolution quasi-totale.
- Sous la hotte**, verser cette solution dans un erlenmeyer contenant 20 mL d'ammoniac concentré, et ajouter 5 mL d'une solution de chlorure d'ammonium à  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Homogénéiser manuellement par agitation de l'erlenmeyer. Boucher pour ramener sur votre paillasse. Disposer le boa au dessus de l'erlenmeyer, attaché ( potence, noix , pince )
- Laisser évoluer la réaction pendant 15 min dans un bain d'eau glacée. ( pas d'agitation )
- Filter et essorer le précipité sur filtre de Büchner. **Ne pas laver le solide à l'eau.**
- Laver le précipité, dans cet ordre, par quelques mL d'ammoniac concentré, puis à l'éthanol, puis à l'éther.
- Essorer le solide.
- Le sécher entre 2 feuilles de papier filtre.
- Récupérer le solide nommé S dans un récipient taré, et noter la masse  $m_0$  obtenue.

### **3) Dosage complexométrique du Nickel.**

- Préparer 2 Tubes à Essai ( TAE ) qui fourniront une échelle colorimétrique :  
 Tube 1 et 2 :  $\varepsilon$  de S , 1 mL de solution tampon ,  $\varepsilon$  de murexide => couleur « brun clair »  
 Tube 2 : ajouter suffisamment d'EDTA pour obtenir un changement net de couleur « violet ».
- Peser **précisément** environ 0,1 g du solide obtenu précédemment dans un bécher de dosage (masse notée mc). Ajouter environ 20 mL de solution tampon 10. Ajouter une pointe de murexide (pour obtenir une couleur brun clair limpide). Une pointe signifie que le solide ne recouvre pas plus d'environ  $2 \text{ mm}^2$  sur la pointe de la spatule, il doit rester en défaut.
- Doser par la solution d'EDTA fournie, à  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , tiré de la burette jusqu'au changement de couleur (jusqu'à la couleur stable). Noter la valeur de  $V_{\text{EDTA}}$ , le volume versé à l'équivalence.

### **4) Dosage A/B après dissolution en milieu acide.**

- Peser **précisément** une masse  $m_a$  comprise entre 0,040g et 0,045g du complexe synthétisé, dans un bécher de dosage. Le dissoudre dans 20 mL d'acide nitrique à  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , mesuré à la pipette jaugée. Remplir la burette de soude à  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Ajouter quelques gouttes d'héliantine dans le bécher et réaliser le dosage. Noter la valeur de  $V_{\text{OH}}$ , le volume de soude versé à l'équivalence décelée par l'indicateur coloré.

## EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

### Synthèse

- 1) Ecrire la réaction BILAN de synthèse du complexe, à partir du chlorure de nickel hexahydraté solide, d'ammoniac  $\text{NH}_3$  et d'eau, en fonction des stœchiométries inconnues  $x$  et  $w$ .
- 2) Pourquoi avoir ajouté du chlorure d'ammonium lors de la synthèse ?
- 3) Exprimer la masse molaire du complexe en fonction de  $x$  et  $w$ .

### Dosage complexométrique

- 1) Le dosage est effectué en solution tampon 10. Grâce aux données fournies, en déduire les formes majoritaires de l'EDTA et du murexide à ce pH (on négligera les autres formes).
- 2) A l'aide des observations expérimentales et/ou des données, classer par ordre de stabilité les 3 complexes en jeu dans ce dosage.
- 3) Quelle est la réaction qui a lieu lors de l'ajout du murexide ? Proposer un tableau bilan, en notant  $n_{0,1}$  le nombre de moles initial du complexe ammino nickel mis en dosage,  $n_m$  la quantité de murexide introduite, et en supposant la réaction totale.
- 4) Quelle est la première réaction de dosage lorsqu'on commence à verser l'EDTA.
- 5) Quelle est la seconde réaction de dosage, lorsque la couleur commence à changer.
- 6) En déduire la relation à l'équivalence du dosage.
- 7) Calculer  $n_{0,1}$  et **en déduire la masse molaire du complexe  $M_c$  et l'incertitude sur cette valeur.**

### Dosage A/B

- 1) Ecrire la réaction de dissolution du complexe en présence d'un **excès** d'acide nitrique (les 20,0 mL).
- 2) Etablir un tableau d'avancement à l'issue de la dissolution, en appelant  $N$  le nombre de moles d'acide nitrique introduit,  $n_c$  le nombre de moles de complexe introduit.
- 3) En déduire les espèces susceptibles d'être dosées par addition de soude. Quelle serait l'allure de la courbe de dosage pH-métrique de ce mélange par la soude.
- 4) En déduire quelle est la seule espèce qui a été dosée au virage de l'héliantine ?
- 5) En déduire la relation à l'équivalence, et montrer qu'elle permet d'en déduire  $x$ .
- 6) **Calculer  $x$  et l'incertitude sur cette valeur et en déduire  $w$ .**
- 7) **Donner la formule exacte du complexe synthétisé**, déterminée grâce à ce processus expérimental.