



## Détermination de la formule d'un complexe

Spectrophotométrie, Potentiométrie, Conductimétrie

● La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

### 1. Problématique et premières pistes de résolution

On dispose d'un sel, constitué d'ions chlorure et d'un complexe nickel-ammoniac-eau, de formule  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_z(\text{s})$ .



#### Problématique :

Déterminer la formule du complexe, c'est-à-dire les valeurs de x, y et z.

#### Questions préparatoires :

- Groupe 1 : Comment séparer les constituants du complexe pour les doser séparément ?
- Groupe 2 : Comment doser les ions  $\text{Cl}^-$  en solution ?
- Groupe 3 : Comment doser les ions  $\text{Ni}^{2+}$  en solution ?
- Groupe 4 : Comment doser l'ammoniac en solution ?

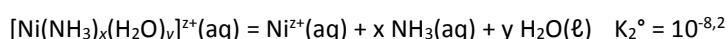
#### Document 1 : Protocole de préparation du sel de complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_z$ , suivi par l'équipe technique :

- Introduire, dans un bécher, 60 g de sulfate de nickel hexahydraté.
- Ajouter 50 mL d'eau et dissoudre le solide à l'aide d'une agitation magnétique, la solution doit être de couleur verte.
- **Sous hotte**, verser, tout en agitant, la solution obtenue dans un bécher contenant 240 mL de solution concentrée d'ammoniaque  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , puis ajouter 60 mL d'une solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$ ) à  $4 \text{ mol L}^{-1}$ .
- Laisser sous la hotte dans un bain d'eau glacée pendant 45 minutes.
- Filtrer sur büchner sous la hotte, laver dans l'ordre avec un peu de solution concentrée d'ammoniaque, puis un peu d'éthanol pur et enfin un peu d'éther, en essorant bien à chaque lavage.
- Placer dans quatre boîtes de Pétri et laisser sécher à l'air pendant 2 jours.

#### Document 2 : Quelques données thermodynamiques :

Le sel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_z(\text{s})$  est très soluble dans l'eau.

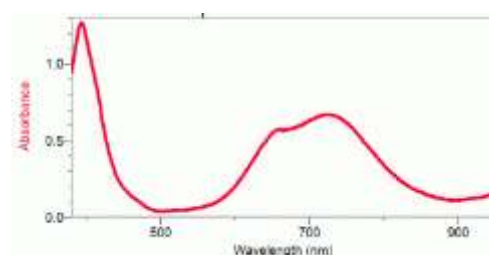
Constantes d'équilibre :



Potentiel d'oxydoréduction standard :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

#### Document 3 : Allure du spectre d'absorption visible d'une solution de sulfate de nickel(II)



## 2. Dosage des ions nickel(II)

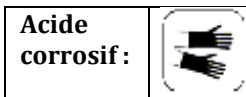
### 2.1 Préparation de la gamme étalon

Une solution d'ions nickel(II),  $\text{Ni}^{2+}$ , de concentration molaire  $C_m = 3,37 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  a été obtenue par dissolution de chlorure de nickel(II) hexahydraté,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , dans une solution d'acide sulfurique ( $2\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration molaire  $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Si vous ne disposez pas de 4 fioles jaugées, les mélanges seront versés dans un becher et après un lavage soigné réutilisées.

Solutions filles à préparer dans les fioles jaugées de 50,00 mL :

Solutions filles	1	2	3	4
Volume de solution mère (mL)	5,00	10,00	15,00	20,00



### 2.2 Préparation d'une solution à partir du sel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_z$

- Peser, avec précision, **environ** 510 mg de sel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_z$  (la masse est d'environ 510 mg mais la valeur réellement pesée sera relevée exactement).
- Verser le contenu de la capsule dans la fiole jaugée de 25 mL à l'aide d'un entonnoir à solide, rincer la capsule à peser avec un peu d'acide sulfurique de concentration molaire  $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 2.3 Mesures

- Tracer le spectre d'absorption entre 350 et 750 nm (voir protocole d'utilisation de Latispec). Déterminer la longueur de travail.

**Pourquoi choisit-on de se placer au maximum d'absorbance ?**

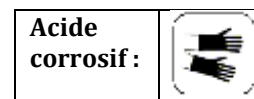
- Mesurer l'absorbance de chaque solution de la gamme étalon puis celle de la solution de sel.

**En déduire la masse molaire du sel.**

## 3. Titrage des ions chlorure

### 3.1 Dissolution du sel

- Peser avec précision, une masse d'**environ** 100 mg de sel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_z$  (la masse est d'environ 100 mg mais sa valeur sera relevée exactement).
- Prélever 50 mL d'acide nitrique ( $\text{H}^+, \text{NO}_3^-$ ) de concentration molaire  **$1,00 \text{ mol.L}^{-1}$** .
- Verser le contenu de la capsule dans un becher de 150 mL et rincer la capsule de pesée avec une partie de l'acide nitrique prélevé jusqu'à dissoudre le solide. Agiter pour homogénéiser la solution.



### 3.2 Titrage des ions chlorure

- Installer le millivoltmètre et les électrodes, l'électrode de référence sera une électrode au sulfate mercurieux **ou** une électrode au calomel (= chlorure de mercure(I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) saturée et **protégée par une allonge**.
- Doser par la solution de nitrate d'argent(I) à  $7,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Est-il important de resserrer les mesures autour de l'équivalence ?**

- Tracer la courbe donnant les variations de la différence de potentiel  $e$  en fonction du volume  $V$  de solution ajouté.

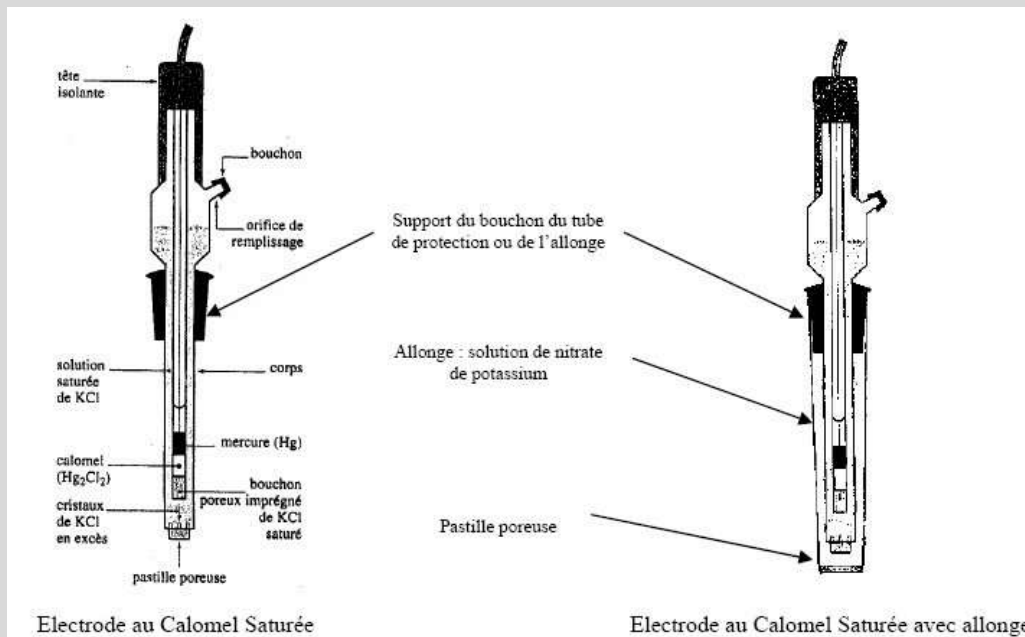
**En déduire la quantité de matière d'ions chlorure dans 100 mg de sel.**

**Quand protéger une électrode au calomel saturée ?**

Le bout de l'ECS est une pastille solide poreuse. A l'intérieur du corps de l'électrode, se trouve une solution saturée de chlorure de potassium ( $K^+, Cl^-$ ).

**Risque :** Si la solution dans laquelle on plonge l'électrode contient un cation pouvant précipiter avec les ions  $Cl^-$ , il y a un risque de boucher la pastille poreuse par formation d'un précipité : l'électrode devient alors inutilisable.

**Expl :**  $Ag^+$  (dans bécher) +  $Cl^-$  (dans le corps de l'électrode) =  $AgCl(s)$  (au niveau des pores de la pastille)



**Solution :** On ajoute un manchon protecteur (= une allonge) rempli d'une solution conductrice (expl : une solution saturée de nitrate de potassium) autour de l'ECS. Ainsi, comme les ions nitrate ne forment pas facilement de précipité avec les ions  $Ag^+$ , il n'y a plus de risque de former un précipité dans la partie poreuse du manchon, et le contact électrique est assuré grâce à la solution conductrice.

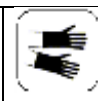


## 4. Titrage indirect de l'ammoniac

### 4.1 Dissolution du sel

- Peser avec précision, dans un bécher de 50 mL, une masse d'**environ** 100 mg de sel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_z$  (la masse est d'environ 100 mg mais sa valeur sera relevée exactement).
- Ajouter 25,00 mL d'acide nitrique ( $\text{H}^+, \text{NO}_3^-$ ) de concentration molaire **0,160 mol.L<sup>-1</sup>**.
- Agiter pour homogénéiser la solution.

Acide  
corrosif :



Quelles espèces contient la solution ?

Lesquelles sont susceptibles de réagir avec les ions hydroxyde ?

### 4.2 Titrage de la solution

- Installer le conductimètre et la cellule de conductimétrie.

Est-il important de resserrer les mesures autour de l'équivalence ?

- Doser par la soude ( $\text{Na}^+, \text{HO}^-$ ) à  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Etablir au fur et à mesure du dosage le tableau suivant comportant le volume versé  $V$ , la conductance  $G$  et la conductance corrigée  $G_{\text{corr}}$ .

En déduire la quantité de matière d'ammoniac dans 100 mg de sel.

## 5. Conclusion

Au regard des résultats de vos expériences, déterminer la formule du sel.

Préparer l'exposé oral, le compte-rendu écrit la fiche TP qui vous a été demandée.

## 6. A la fin de la séance

- Evacuation des produits : Les solutions contenant du nickel seront évacuées dans le bidon
- La paille est lavée et remise en ordre.
- Se laver les mains

« Métaux lourds »



