

BTS CHIMISTE

Session **2009**

NOM du candidat :

Prénom :

N° d'inscription :

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE - Pratique expérimentale -

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N°4

FICHE DE CHOIX (à rendre)

**LISTE DE MATERIEL ET DE PRODUITS NECESSAIRES A LA MISE EN ŒUVRE
DE LA SYNTHÈSE ET DE L'ANALYSE DU CHLORURE D'HEXAAMMINENICKEL (II)**

*Après avoir lu le texte du sujet, répondre aux questions suivantes (durée maximale 30 min).
La calculatrice est interdite pour cette partie.*

Le matériel convenable ne sera délivré qu'après remise de cette feuille de choix

Synthèse du complexe

- Dessiner au dos de cette feuille le montage à réaliser pour la synthèse.
- Expliquer comment on détermine que le solide est sec lors du séchage.

Dosage du nickel par complexométrie

Choix de l'indicateur coloré	
Couleur de l'indicateur coloré	<ul style="list-style-type: none">● Avant l'équivalence :● Après l'équivalence :

Dosage des ligands ammoniac par pH-métrie

Choix de l'appareil de mesure	
Choix des électrodes avec leurs rôles respectifs	

Dosage des ions chlorure libres par potentiométrie à courant nul

Grandeur mesurée par cette méthode.	Nom : Unité :
Choix des appareils à utiliser	
Choix des électrodes avec leurs rôles respectifs	

SYNTHESE ET ANALYSE DU CHLORURE D'HEXAAMMINENICKEL (II)

On synthétise un solide, le complexe inorganique $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ et on l'analyse ensuite pour vérifier le nombre de ligand ammoniac coordonnés ainsi que le nombre d'ions chlorure libres.

De façon à pouvoir mener de manière indépendante la synthèse et les dosages, on fournit une quantité donnée du complexe, synthétisé au préalable par le centre d'examen.

TRAVAIL A EFFECTUER

SYNTHESE

- Synthèse du complexe chlorure d'hexaamminenickel(II) à partir de chlorure d'hexaaquanickel(II).
- Analyse du complexe par spectroscopie infrarouge.

DOSAGES

- Le nickel est dosé indirectement par une solution d'EDTA et une solution de chlorure de magnésium dont les concentrations sont connues [**volumétrie**].
- Les ligands ammoniac sont dosés en retour par une solution d'acide nitrique et une solution de soude dont les concentrations sont connues [**pH-métrie**].
- Les ions chlorure sont dosés par une solution de nitrate d'argent de concentration connue [**potentiométrie à courant nul**].

MANIPULATIONS

Le candidat pourra choisir, pour au moins un des dosages choisis par le centre d'examen, d'utiliser un titrateur automatique.

1. Synthèse du chlorure d'hexaamminenickel (II)

- Dans un ballon de 100 mL convenablement équipé, introduire une masse m_0 précise d'environ 5 g de chlorure de nickel hexahydraté.
- Ajouter 15 mL d'eau et agiter jusqu'à dissolution complète.
- Verser goutte à goutte, tout en agitant, 20 mL d'une solution d'ammoniac à 20 %. **Veiller à ce que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas 40 °C.**
- Ajouter ensuite, sous agitation, 5 mL de chlorure d'ammonium à 4 mol.L⁻¹. Agiter.
- Laisser évoluer la réaction 15 à 20 min dans un bain d'eau glacé sans agitation.
- Filtrer sous vide le précipité sur un büchner.
- Laver avec une solution d'ammoniac à 20 %, à l'éthanol froid puis à l'éther diéthylique en utilisant quelques mL de ces solvants et en respectant l'ordre indiqué.
- Sécher le solide entre deux feuilles de papier filtre.
- Le peser et le sécher à l'étuve à 40°C ?

Q1- Donner l'équation de la réaction associée à l'addition d'une solution d'ammoniac.

Q2- Montrer que les ligands ammoniac ont été apportés en excès lors de la préparation.

Q3- Expliquer pourquoi on ne lave pas le solide avec de l'eau mais avec une solution d'ammoniac.

Q4- En étudiant la volatilité des solvants de lavage (éthanol, éther diéthylique), justifier l'ordre dans lequel on les utilise.

Q5- Calculer le taux d'humidité du produit brut mis à l'étuve.

Q6- Calculer le rendement de la synthèse en produit brut sec.

Remplir la feuille de résultats

2. Contrôle de la synthèse

Tracer le spectre infrarouge du complexe synthétisé.

Q7- Sur les spectres IR de l'eau et de l'ammoniac fournis en annexe, page 8/11, interpréter les principales bandes.

Q8- Dans le spectre réalisé, repérer les bandes qui permettent d'affirmer que la réaction a bien eu lieu.

Q9- A l'aide des spectres UV-visible des deux complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ fournis en annexe, page 7/11, expliquer comment on pourrait contrôler l'avancement de la réaction en utilisant la spectroscopie UV-visible.

3. Dosage indirect du nickel par une solution de chlorure de magnésium [volumétrie]

Préparer $V_f = 50$ mL de solution (S) par dilution d'une masse m , pesée précisément, d'environ 0,5 g de complexe dans une solution de tampon ammoniacal de $\text{pH} = 10$. Cette dissolution peut être un peu longue.

Placer dans un erlenmeyer :

- une prise d'essai $E_1 = 10$ mL de solution (S) ;
- un volume $E_2 = 20$ mL de la solution d'EDTA de concentration C_{EDTA} connue, fournie par le centre d'examen et voisine de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- l'indicateur coloré convenable.

Verser à la burette la solution de magnésium(II) de concentration C_{Mg} connue voisine de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (la valeur exacte de la concentration sera fournie par le centre d'examen), jusqu'au virage de l'indicateur.

On appelle V_1 le volume versé à l'équivalence.

Q10- Donner les équations de réactions successives de ce dosage.

Q11- Donner la relation littérale qui permet de calculer la quantité de matière de nickel, n_1 , contenue dans la masse m de complexe pesé.

Q12- Rappeler le principe de fonctionnement de l'indicateur utilisé et indiquer comment s'effectue le choix de l'indicateur ; expliquer pourquoi un pH de travail égal à 10 a été choisi.

Q13- Calculer la quantité de matière de nickel par gramme de complexe, n_{Ni} .

Remplir la feuille de résultats

4. Dosage indirect des ligands ammoniac par une solution de soude [pH-métrie]

Placer dans un becher :

- une masse m_2 exacte d'environ 0,10 g de complexe cristallisé ;
- une prise d'essai $E_3 = 50$ mL de la solution d'acide nitrique de concentration C_{HNO_3} connue, fournie par le centre d'examen et voisine de $2,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ ;

Remarque : le complexe est détruit en solution acide et libère des ions ammonium.

- les électrodes convenables.

Verser la solution de soude de concentration C_{OH} connue voisine de $4,00 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (la valeur exacte de la concentration est fournie par le centre d'examen) et tracer le graphe correspondant au dosage.

On appelle V_2 le volume versé à l'équivalence.

Q14- Donner les équations des réactions successives de ce dosage.

Q15- Donner la relation littérale qui permet de calculer la quantité de matière d'ammoniac n_2 contenue dans la masse m_2 de complexe pesé.

Q16- Calculer la quantité de matière d'ammoniac par gramme de complexe, n_{NH_3} . En déduire le nombre de ligand ammoniac par atome de nickel.

Remplir la feuille de résultats

5. Dosage des ions chlorure par une solution de nitrate d'argent [potentiométrie à courant nul]

Dans un becher :

- dissoudre une masse m_3 exacte d'environ 0,15 g de complexe cristallisé dans 20 mL d'acide nitrique à $2,00 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (vérifier que le pH est inférieur à 7, sinon en ajouter quelques millilitres).

Placer les électrodes convenablement choisies dans la solution. Verser la solution de nitrate d'argent de concentration C_{Ag} connue, voisine de $1,00 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (la valeur exacte de la concentration est fournie par le centre d'examen) et tracer le graphe correspondant au dosage.

Déterminer le volume versé à l'équivalence V_3 .

Q17- Donner l'équation de la réaction associée à ce dosage.

Q18- Donner la relation littérale qui permet de calculer la quantité de matière de chlorure n_3 contenue dans la masse m_3 de complexe pesé.

Q19- Calculer la quantité de matière de chlorure par gramme de complexe, n_{Cl} . En déduire le nombre d'ions chlorure associés au complexe cristallisé.

Q20- En utilisant le faisceau de courbes intensité-potentiel proposé en annexe (page 8/11), expliquer l'allure de la courbe obtenue si on avait réalisé le dosage à courant imposé.










Q21- Comparer n_{Ni} , n_{NH_3} et n_{Cl} et conclure sur la formule du complexe synthétisé.

Remplir la feuille de résultats

DONNEES (A 25 °C)

Toxicité

(toutes les températures de changement d'état sont données sous une pression de 1,013 bar)

Nom	Données physico-chimiques	Sécurité	
Éthanol absolu	M = 46,1 g.mol ⁻¹ d = 0,79 T _{eb} = 78 °C Soluble dans l'eau et dans l'éther diéthylique.		R : 11 S : 7-16
Ether diéthylique	T _{eb} = 35 °C d = 0,71		R : 12-19-22-66-67 S : 9-16-29-33
Ammoniac	Ammoniac à 20 % ; d = 0,92 Soluble dans l'éthanol et dans l'eau	 	R : 34-50 S : 1/2-7-26-36/37/39-45-61
Chlorure de nickel(II) hexahydraté	M = 237,69 g.mol ⁻¹ Très soluble dans l'eau (254g/100mL à 20 °C) Soluble dans l'éthanol Déliquescent à l'air humide		R : 40-43 S : 22-36-37
Chlorure d'hexaamminenickel(II)	M = 231,6 g.mol ⁻¹ Soluble dans l'eau, l'éthanol		
Hydroxyde de nickel	Très peu soluble dans l'eau (10mg/100mL à 20 °C) Soluble dans les acides et dans l'ammoniac		R : 40-43 S : 22-36-37
EDTA	M = 292,24 g.mol ⁻¹ Solubilité: eau:0,5 g/L à 20 °C	 	R : 37 S : 22

L'ion nickel en solution aqueuse existe sous la forme Ni(H₂O)₆²⁺.

Masses molaires (g.mol⁻¹)

N: 14,0

H: 1 ; 0

Ni: 58,6

Cl: 35,5

O: 15,9

Constantes d'acidité

EDTA :

H₆Y²⁺ / H₅Y⁺ : pK_{a1} = 0

H₅Y⁺ / H₄Y : pK_{a2} = 1,5

H₄Y / H₃Y⁻ : pK_{a3} = 2,1

H₃Y⁻ / H₂Y²⁻ : pK_{a4} = 2,7

H₂Y²⁻ / HY³⁻ : pK_{a5} = 6,2

HY³⁻ / Y⁴⁻ : pK_{a6} = 10,3

NH₄⁺ / NH₃ : pK_a = 9,2

L'acide nitrique est un acide fort

La soude est une base forte

Produit de solubilité

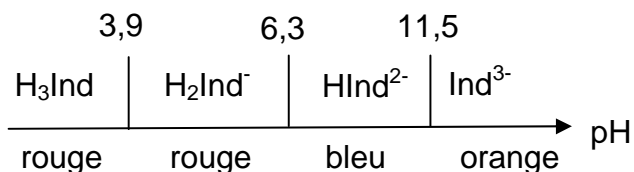
AgCl : pK_s = 9,8 (précipité blanc)

Constantes de formation de complexes

Complexe	$[\text{NiY}]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ violet	$[\text{MgY}]^{2-}$	$[\text{Mg-NET}]$
$\lg(\beta)$	18,6	8,5	8,7	7

Indicateurs complexométriques

- Le NET est un triacide noté H_3Ind . Sa forme et sa couleur libre varient avec le pH :



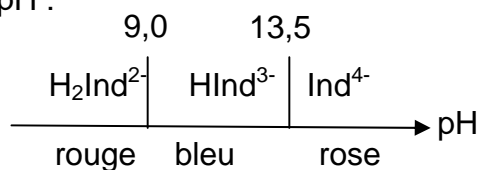
Le NET forme avec les ions **calcium, zinc et magnésium** un complexe de couleur **rouge foncé**.

$\text{pKd}(\text{Ca-NET}) = 5,4$

$\text{pKd}(\text{Mg-NET}) = 7$

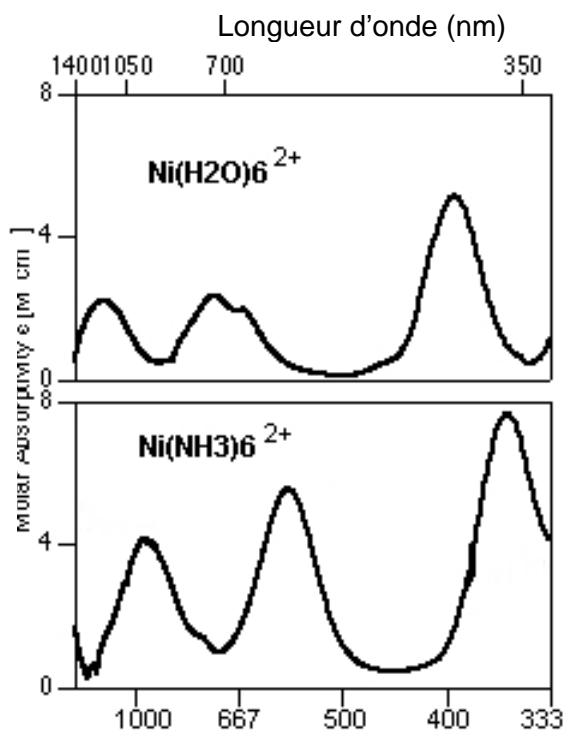
$\text{pKd}(\text{Zn-NET}) = 12,9$

- Le réactif de Patton et Reeder est un diacide noté $\text{H}_2\text{Ind}^{2-}$. Sa forme et sa couleur à l'état libre varient avec le pH :

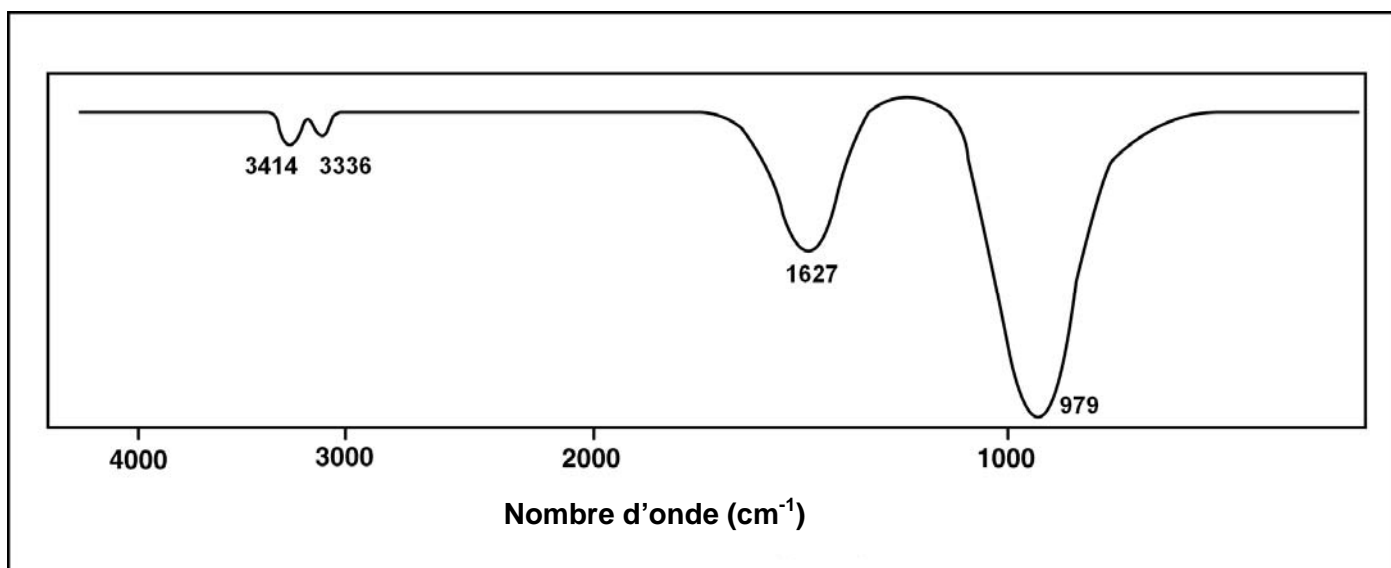


Le réactif de Patton et Reeder donne avec l'ion **calcium** un complexe **rose-violet**.

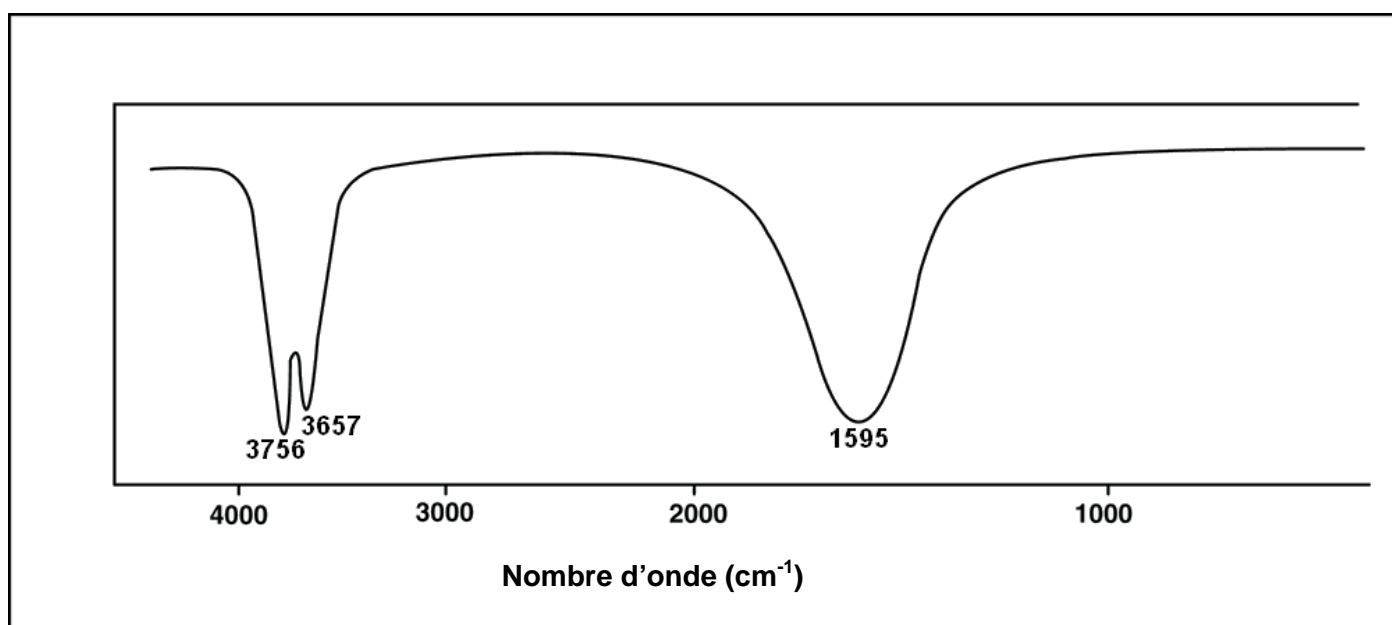
Spectres UV-visible de l'hexaaquanickel (II) et de l'hexaamminenickel (II)



Spectre IR de l'ammoniac (à l'état gazeux)

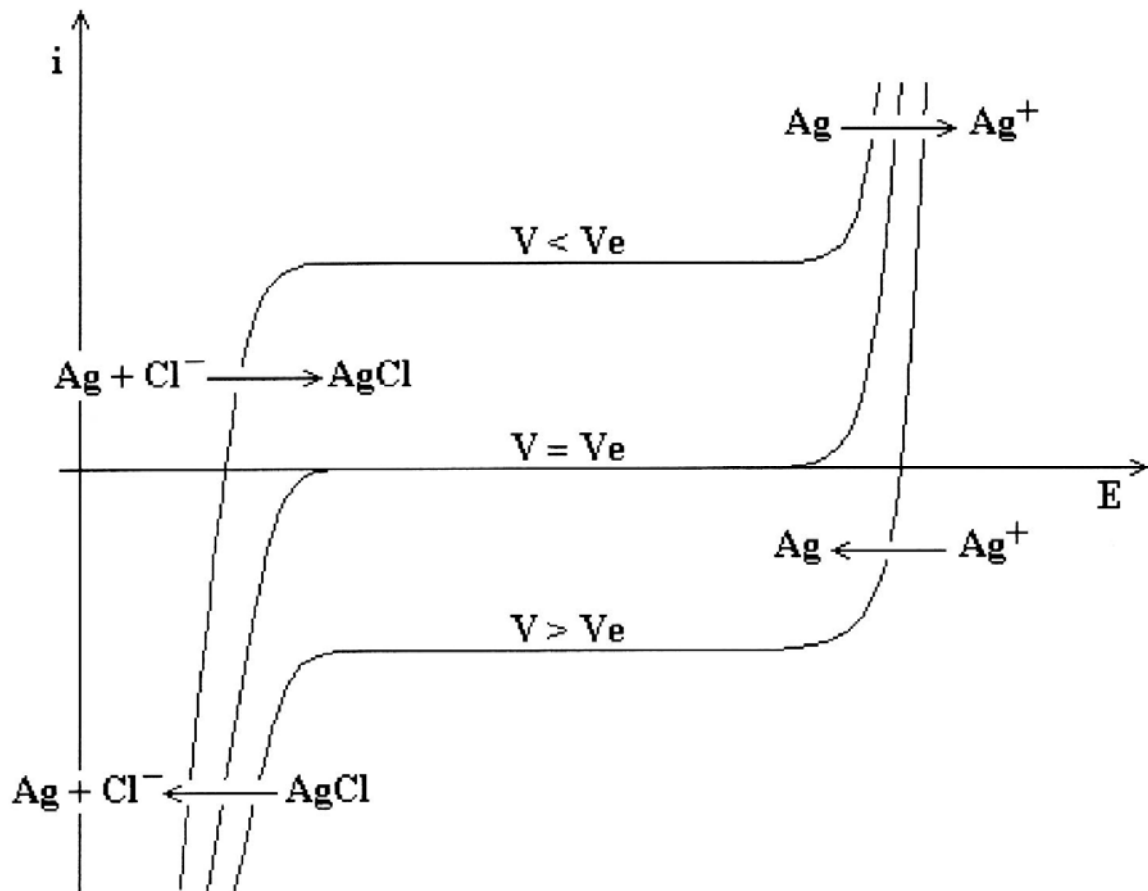


Spectre IR de l'eau (à l'état gazeux)



Annexe – à rendre avec la copie

Faisceau de courbes intensité-potentiel
(dosage des ions chlorure par une solution de nitrate d'argent)



NOM du candidat :
 Prénom :
 Poste :
 N° d'inscription :

FEUILLE DE RESULTATS
(à rendre avec la copie)

1. Synthèse du chlorure d'hexaamminenickel(II)

Masse de chlorure de nickel (II) hexahydraté introduite : $m_0 =$

Masse de produit brut humide : $m_1 =$

Aspect du produit brut :

Masse de produit brut sec : $m'_1 =$

Taux d'humidité : $T =$

Rendement en produit sec : $R_1 =$

2. Contrôle de la synthèse

Joindre le spectre IR réalisé.

3. Dosage des ions nickel par volumétrie (précision 0,8 %)

$m =$	$V_1 =$	$n_1 =$	\pm
-------	---------	---------	-------

4. Dosage des ligands ammoniac par pH-métrie (précision 1 %)

$m_2 =$	$V_2 =$	$n_2 =$	\pm
---------	---------	---------	-------

5. Dosage des ions chlorure par potentiométrie à courant nul (précision 1 %)

$m_3 =$	$V_3 =$	$n_3 =$	\pm
---------	---------	---------	-------

Valeurs calculées (précision 1%) :

$n_{Ni} =$

$n_{NH3} =$

$n_{Cl} =$

Spectroscopie infrarouge

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine primaire	Élongation	3300-3500	m ; 2 bandes
N-H amine secondaire	Élongation	3300-3400	m ; 1 bande
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{di} -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂)	Élongation	1500-1550	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1600	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters) C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C _{tri} -H aromatique	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
N-H	Balancement	700 - 1000	variable
O-H	Déformation	650-770	variable
C _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F
C _{tet} -I	Élongation	≈ 500	F
Ni-N	Élongation	≈ 400	F

C_{tet} : C tétragonal

C_{tri} : C trigonal >C=

C_{di} : C digonal -C≡