

Chapitre 5 : La gravimétrie

Historique

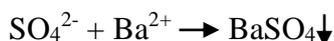
Théodore W. Richards (1868-1928) et ses étudiants de l'Université de Harvard ont développé et amélioré de nombreuses techniques d'analyse gravimétrique de l'argent et du chlore, ce qui leur a permis de déterminer la masse atomique de 25 éléments avec une exactitude remarquable. A cet effet, ils ont préparé des échantillons purs des chlorures de ces éléments, en ont ensuite décomposé des masses connues et déterminé leur teneur en chlorure par gravimétrie. En égard à ces travaux, Richards devint en 1914 le premier Américain à recevoir le prix Nobel de Chimie.



5.1. Définition :

La gravimétrie est l'une des méthodes d'analyse quantitative les plus anciennes (utilisée bien avant les méthodes titrimétriques). Dans les méthodes gravimétriques, la substance à doser (l'analyte) est précipitée quantitativement en un composé pur de solubilité très faible et de composition bien définie. La réaction de précipitation doit être totale, unique, et instantanée et le précipité doit être insensible à l'action de l'air. La gravimétrie est basée sur la détermination de la masse du composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement.

Exemple : Détermination gravimétrique des ions sulfates avec du chlorure de baryum.

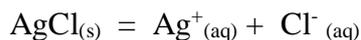


Le choix des réactifs pour obtenir une précipitation quantitative nécessite la connaissance des règles de solubilité.

5.2. Produit de solubilité:

Certaines espèces neutres peuvent se révéler peu solubles en solution aqueuse, un solide (précipité) peut alors apparaître dans le milieu et il s'établit un équilibre hétérogène entre le solide et les espèces en solution.

Lorsqu'un solide de nature ionique apparaît (AgCl, NaCl, CaSO₄, ...) l'équilibre met en jeu le solide et les ions correspondants. Lorsqu'un solide moléculaire apparaît, l'équilibre met en jeu l'espèce moléculaire solide et l'espèce moléculaire solvatée.



Cette équilibre est appelé équilibre de solubilisation, il est caractérisé par une constante d'équilibre $K_s(T)$ appelé produit de solubilité et s'exprimant pour $\text{AgCl}_{(s)}$ comme :

$$K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = [\text{Ag}^+]_{eq} * [\text{Cl}^-]_{eq}$$

5.3. Quotient réactionnel

L'existence du solide va dépendre de la constante de solubilité mais aussi de la présence des ions constitutifs du solide dans la solution. Pour cela, il est nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur le quotient réactionnel noté Q_s . Il prend une forme mathématique proche de la constante d'équilibre mais il tient compte des concentrations des ions présents à un instant donné.

Pour le chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ il s'exprime à l'instant initial de la manière suivante :

Le quotient de réaction Q_s va nous permettre de prédire si la réaction de précipitation va avoir lieu ou non.

- Si $Q_s < K_s$; La solution n'est pas saturée, le solide se dissout en solution : L'équilibre évolue spontanément dans le sens direct.
- Si $Q_s = K_s$; Il y'a un équilibre entre le solide et le soluté dissout : La solution est dites saturée.
- Si $Q_s > K_s$; Il y'a précipitation jusqu'au moment au quotient de réaction Q_s et égal au produit de solubilité K_s , L'équilibre évolue spontanément dans le sens indirect.

5.4. La Solubilité

La solubilité, notée s , représente la quantité maximale d'un soluté que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution à une température et une pression données. Cette solubilité peut être exprimée en mol/L ou de façon massique en g/L.

Une solution est dite saturée en un soluté si la solubilité de ce composé est atteinte voire dépassée. Le solide ne peut donc plus se dissoudre et reste sous forme de précipité.

La solubilité peut se déterminer de manière expérimentale en ajoutant une quantité précise d'un solide dans l'eau à une température et une pression données. La solubilité est atteinte lorsque le solide ne se dissout plus et reste sous forme de précipité.

En prenant l'exemple de $\text{AgCl}_{(s)}$:

	$\text{AgCl}_{(s)}$	=	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
Etat initial (0)	Excès		0		0
Etat d'équilibre (eq)	Excès		s		s

La solubilité « s » est donc égale à la concentration molaire des ions argent Ag^+ à l'équilibre mais aussi à la concentration des ions chlorure Cl^- à l'équilibre. Afin de la déterminer nous allons devoir utiliser le produit de solubilité de $AgCl_{(s)}$ à la température et la pression donnée. $(AgCl_{(s)}) = 10^{-9,75}$

Dans l'eau à 25°C et P atmosphérique

$$(AgCl_{(s)}) = [Ag^+] * [Cl^-]_q = s * s = (s)^2$$

$$s = \sqrt{(AgCl_{(s)})} = \sqrt{10^{-9,75}} = 1,33. 10^{-5} \text{ mol/L}$$

5.5. Facteurs influençant la solubilité

Différents paramètres physiques ou chimiques vont influencer directement la solubilité d'un soluté dans un solvant donné :

- La variation de température. Dans le cas des solides et des liquides, on observe souvent une augmentation de la solubilité quand la température augmente.
- Le potentiel hydrogène (pH). Le caractère acido-basique des ions constitutifs d'un solide ionique peuvent directement influencer sa solubilité dans le solvant.
- La composition de la solution ou effet d'ion commun. Si la solution contient déjà le solide moléculaire solvaté, ou des ions constitutifs du solide ionique, La solubilité est alors plus faible que dans l'eau pure.
- Effet de la complexation. La formation des complexes à partir des ions libérés lors de la dissolution dans l'eau d'un composé ionique peut modifier la concentration des ions et donc la solubilité du composé.

5.6. Les types de dosage gravimétrique :

Deux méthodes sont utilisées: les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation.

5.6.1. Méthodes par volatilisation

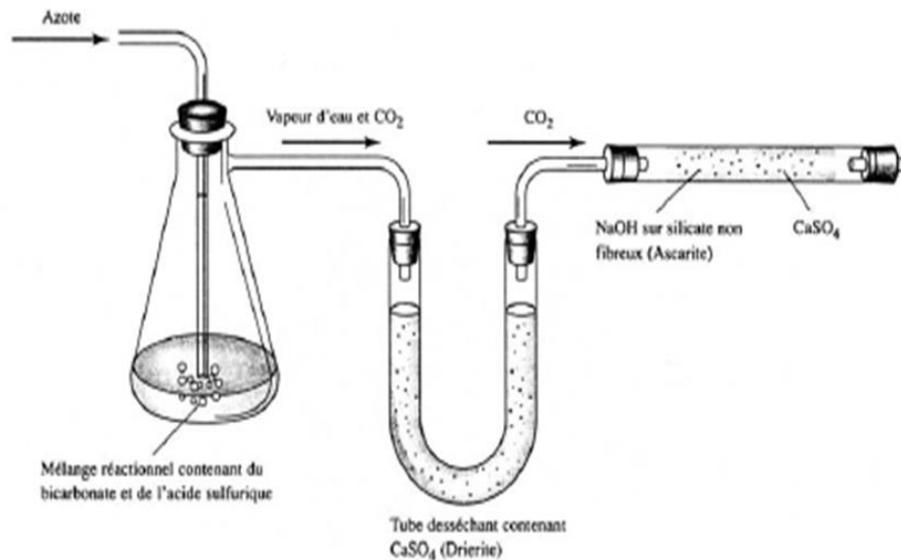
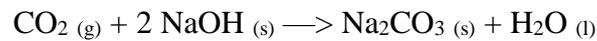
Dans les méthodes par volatilisation, l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Soit le produit volatil est recueilli et analysé, soit la perte de masse de l'échantillon est déterminée.

Exemple 01: le dosage du bicarbonate de sodium dans les tablettes antacides (Produit volatil analysé)

On pèse un échantillon de comprimé finement broyé et on le traite avec de l'acide sulfurique dilué, ce qui décompose l'hydrogencarbonate en dioxyde de carbone.



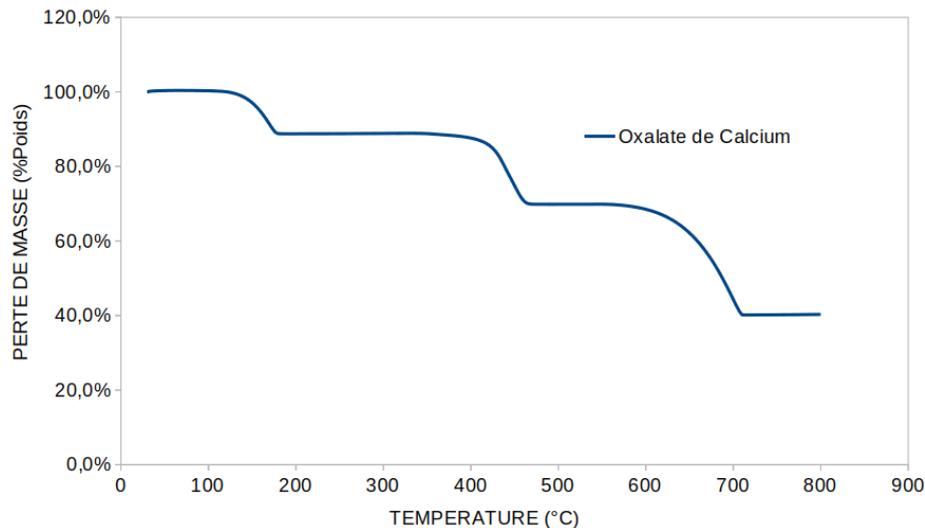
Le CO_2 dégagé est ensuite absorbé en réagissant avec NaOH sur silicate contenant CaSO_4 (agent dessiccant) pour produire de l'eau et du carbonate de sodium



Exemple 02: La perte de masse en fonction de T de l'oxalate de calcium hydraté: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

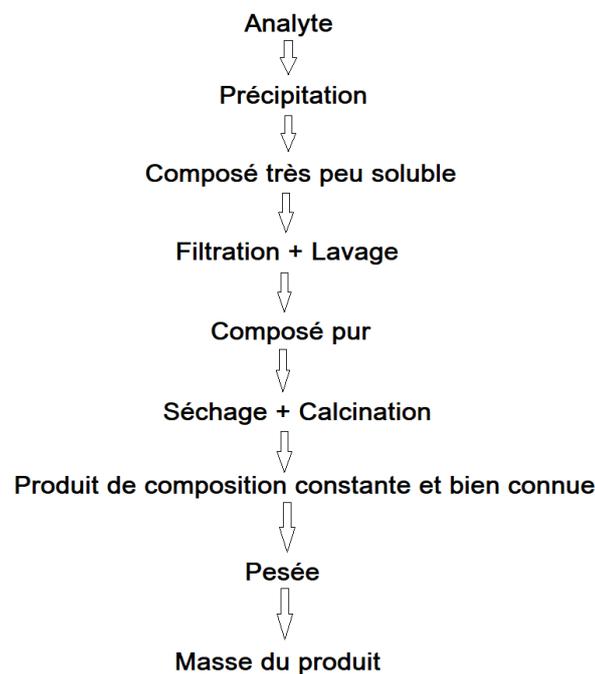
La perte de masse en fonction de la température est déterminée (en %) et enregistrée. La décomposition se produit en plusieurs étapes successives.

- À 135°C , l'eau non liée est éliminée pour donner le monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- À 225°C , le monohydrate est transformé en oxalate de calcium anhydre CaC_2O_4 .
- À 450°C , une transformation subite se produit: il se forme du carbonate de calcium CaCO_3 .
- Lentement ce dernier se transforme en oxyde de calcium CaO .



5.6.2. Méthodes par précipitation

La gravimétrie par précipitation est une technique d'analyse qui utilise la formation et la masse d'un précipité pour déterminer la masse d'un analyte. La masse est mesurée à l'aide de balances analytiques, qui permettent d'obtenir des valeurs précises et exactes.



5.6.2.1. Propriétés du précipité et des réactifs précipitants :

L'espèce chimique qu'on ajoute pour induire la réaction de précipitation, est appelé précipitant ou réactif de précipitation. Afin que les méthodes gravimétriques par précipitation soient fiables certaines conditions du précipité et du précipitant doivent être assurées:

- i) Le réactif précipitant doit réagir idéalement de manière spécifique (**diméthylglyoxime** (dmg)/Ni) ou de manière sélective (AgX; X = Cl, Br, I, SCN).
- ii) Le précipité devrait être un produit
 - a. pure ayant une composition définie et connue.
 - b. Facile à filtrer (grosses particules, cristaux plutôt que colloïdes).
 - c. Très peu soluble de manière à pouvoir le laver.

5.6.2.2.. Le facteur gravimétrique et fraction massique de l'analyte

Les résultats d'analyse gravimétrique sont généralement calculés à partir de deux mesures expérimentales:

- i) La masse de l'échantillon.
- ii) La masse du produit résultant du traitement gravimétrique.

On introduit le facteur gravimétrique (FG) qui permet de mettre en relation la quantité de produit isolé à la quantité de produit à analyser. Il correspond au rapport des masses molaires multiplié par l'inverse des rapports stoechiométriques.

$$FG = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(\text{substance recherchée})}{M(\text{substance pesée})}$$

a et b sont des petits nombres entiers choisis de manière à ce que le nombre de moles au numérateur et dénominateur soit équivalent.

Ainsi, à l'aide FG, on peut calculer la fraction massique de l'analyte A à partir de la masse du précipité :

$$A\% = \frac{\text{Masse pesée} \times FG}{\text{Masse d'échantillon}} \times 100$$

Exemples :

- i) Un mélange de 341mg contenant K_2SO_4 et KCl donnent 284mg de AgCl. Quel est le % de KCl dans le mélange initial?
- ii) Déterminer la fraction massique de P ($M_w 30.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contenue dans un échantillon de 0.315 g d'un détergent (sous forme de phosphates). Pour ce faire, un traitement fastidieux fournit 0.2161 g de $Mg_2P_2O_7$ ($M_w 222.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

5.6.2.3. Filtrabilité des précipités et Taille des particules :

Les dimensions de particules formées par précipitation sont variables. On peut obtenir des suspensions colloïdales dont les particules sont invisibles à l'œil nu qui sédimentent difficilement et ne sont pas filtrables. Dans d'autres cas, les particules sont grosses et forme des suspensions cristalline. Ces particules sédimentent spontanément et peuvent être facilement filtrées.

La taille des particules est inversement proportionnelle à la sursaturation relative SR définie par :

$$SR = \frac{Q-S}{S}$$

S : la solubilité

Q : le quotient réactionnel à l'instant t.

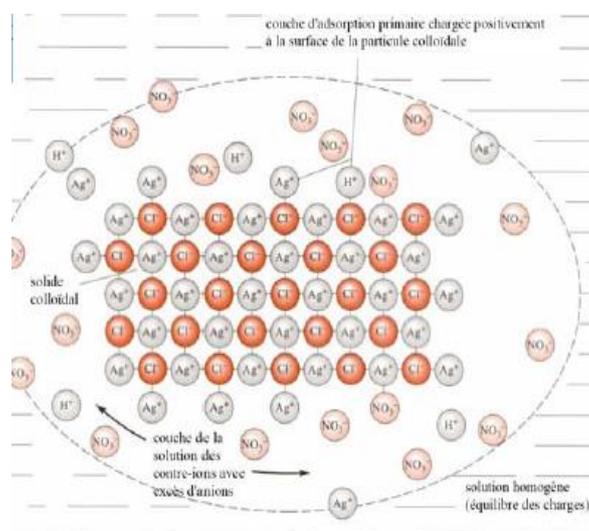
Le précipité sera cristallin si SR est faible. Donc pour favoriser la formation d'un précipité de particules de tailles importantes, on peut :

- ✓ Augmenter S en chauffant.
- ✓ Augmenter S par modification de pH (si S dépend du pH).
- ✓ Ajouter le réactif précipitant sous forte agitation.
- ✓ Ajouter le réactif précipitant lentement.

❖ Les précipités colloïdaux :

Les suspensions colloïdales sont souvent stables. La stabilité de la suspension repose généralement sur l'existence de forces répulsives de natures électrostatiques et donc les particules ne peuvent s'agglomérer. Les charges résultent des cations ou anions liés à la surface de la particule (adsorption).

Exemple : particules colloïdales de chlorures d'argent (chargée positivement) en suspension dans une solution contenant un excès de nitrate d'argent.



La double couche électrique composée de :

- ✓ première couche d'adsorption: principalement constituée du cation Ag⁺ (solide) couche du contre ion
- ✓ deuxième couche est principalement constitué de NO₃⁻ (solution).

Cette double-couche stabilise la particule colloïdale en empêchant le rapprochement de particules colloïdales et leur agglomération.

❖ Traitement des précipités colloïdaux

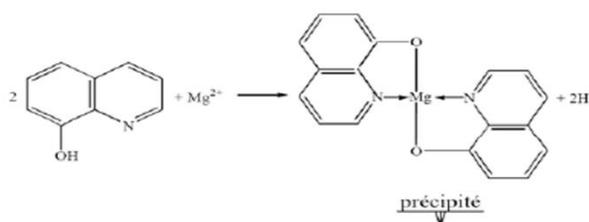
La stabilité de ces suspensions peut être diminuée par :

- ✓ Chauffage et/ou
- ✓ agitation et et/ou
- ✓ ajout d'un électrolyte.

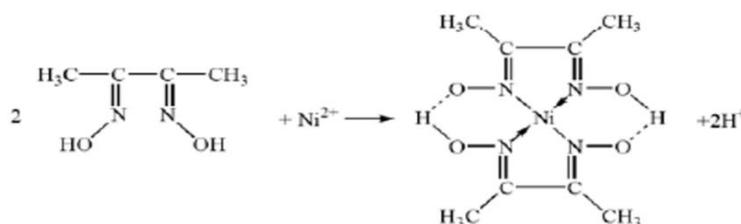
Ces trois procédés diminuent le nombre de particules adsorbés et donc diminuent la double couche. L'ajout d'un électrolyte permet de déstabiliser les particules colloïdales par réduction de charges. Chaque collision entre particules provoque un accroissement de leurs tailles, c'est la phase de floculation qui conduits à des flocs dont la taille, de l'ordre de mm, permet leur décantation par action de la pesanteur.

❖ Quelques réactifs précipitants organiques :

a) Précipitation du Mg^{2+} par la 8-hydroxyquinoline :



b) Précipitation du Ni^{2+} par la diméthylglyoxime



❖ Avantages et désavantages des méthodes gravimétriques

- ✓ Le temps requis pour une analyse gravimétrique est assez long (valable pour des analyses isolées).
- ✓ Pas besoin de calibrage ou de standardisation.
- ✓ Méthodes sensibles et précises (limitations uniquement dues aux pertes dues à la solubilité, erreurs de coprecipitation, pertes mécaniques).
- ✓ Rarement spécifiques, mais sélectives.
- ✓ Équipements simples, relativement peu coûteux, fiables.