

Chimie analytique 1

2. La gravimétrie

Exercices suggérés :

Skoog chapitre 5 # 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 39

Skoog, Chapitre 5 # 1, 7, 18, 21, 24, 26, 29, 30, 33, 37, 39

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement.

L'avantage de cette méthode est qu'elle est relativement très précise (incertitude sur la balance _____), mais l'inconvénient est que le temps de manipulation est très long.

Les méthodes gravimétriques se séparent en deux (2) grandes catégories :

A) Méthodes par précipitation : L'analyte est converti en un précipité très peu soluble, qui est ensuite filtré, lavé des ses impuretés et transformé en un produit de composition connue par un traitement thermique approprié. Ce produit est ensuite pesé.

Ex : Dosage du calcium (Ca^{2+}) dans l'eau

B) Méthodes par volatilisation : L'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Le produit volatil est recueilli et pesé, ou bien la masse de l'analyte est déterminée indirectement à partir de la perte de masse de l'échantillon.

Ex : Dosage du bicarbonate de sodium dans des comprimés antiacides

Les principales étapes d'une analyse gravimétrique sont les suivantes :

- 1- Échantillonnage
- 2- L'analyte doit être mis en solution (homogénéité des analytes)
- 3- Les interférences sont éliminées ou masquées
- 4- Le réactif précipitant est choisi
 - a. Organique ou inorganique
 - b. plus ou moins sélectif
- 5- Les conditions de précipitation sont ajustées lentement (température, pH, etc.) et on s'assure que le précipité se forme.

- 6- Le tout est filtré et séché (en fonction du réactif utilisé et du précipité)
- 7- On pèse, on calcule, on divulgue...

Les conditions qui améliorent grandement la qualité des résultats pour une méthode gravimétrique sont les suivants :

- 1- Précipité très peu soluble
- 2- Précipité facile à filtrer
- 3- Précipité pur et de composition constante
- 4- Pas de précipitation des interférences

2.1 Calculs gravimétriques (Chang V2 , p. 24 et plus et Skoog, chapitre 5, p. 73 et plus)

Pour les calculs de la méthode gravimétrique, on utilise surtout les calculs stoechiométriques. On doit aussi se souvenir des unités du système international (SI) **Tableau 5.1 p. 73**

- masse : _____
- temps : _____
- quantité de substance : _____
- température : _____

On doit aussi connaître les préfixes du SI (nano, micro, milli, kilo, Amstrong, etc) **Tableau 5.2 p. 74**

Masse → Mole → Mole → Masse

Exemple #1:

Le soufre peut être déterminé sous forme de BaSO_4 après l'oxydation complète du soufre et précipitation avec Ba^{2+} selon l'équation suivante :

Si 1,000 g d'un solide est dissout et oxydé. Le volume est porté à 100,00 mL. On ajoute du BaCl_2 à 1M et un précipité apparaît. On filtre et on pèse 1,000 g de précipité. Quel est le pourcentage p/p du soufre dans le solide.

Le facteur gravimétrique

Le facteur gravimétrique est un facteur multiplicatif qui permet de trouver la masse de l'espèce recherchée directement à partir de la masse du précipité. C'est un facteur qui tient compte de la relation stoechiométrique et des masses molaires des réactifs et des produits.

Exemple #2

Le soufre à partir de BaSO_4

Le sulfate à partir de BaSO_4

Exemple #3

Le talc est composé de $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$. On peut précipiter Mg sous forme de MgNH_4PO_4 avec PO_4^{3-} et NH_4OH .

- 1- On dissout dans HCl 6M
- 2- On filtre pour enlever la silice
- 3- On précipite, filtre.

Les réactions sont les suivantes :

Si 1,000 g de talc a produit un précipité de 0,8372 g après la filtration,

- 1- Quel est le % de pureté du talc?
- 2- Quel est le % de magnésium dans le talc?

2.2- Le processus de la précipitation

La solubilité est diminuée par :

- _____
- _____

2.2.1- Les types de précipités

Le type de précipitation influence la facilité à filtrer la solution : On veut un maximum de particules à filtrer. On veut donc avoir un précipité avec de grosses particules, il ne bloque pas les pores et il est retenu par le filtre.

Le type de précipité idéal : _____

- _____
- _____
- _____

Le type de précipité non souhaitable : _____

- _____
- _____
- _____

2.2.2- Prédiction du type de précipité

Malgré le fait que les scientifiques étudient la formation des précipités depuis longtemps, le mystère du processus de formation des précipités est loin d'être élucidé ☹...

Il est clair que la taille des particules est d'un précipité dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que la solubilité, la température la concentration des réactifs et la vitesse à laquelle ils sont mélangés. L'effet global de ces divers paramètres peut être interprété, du moins qualitativement, en admettant que la taille des particules dépend d'une seule propriété du système, appelé sursaturation relative qui est défini par la relation suivante :

Les réactions de précipitation sont souvent si lentes qu'on atteint aisément l'état de sursaturation, même en ajoutant le réactif goutte à goutte.

Si SR est grand, le précipité est plutôt colloïdal

Si SR est petit, le précipité est plutôt cristallin

2.2.3- Mécanisme de formation

a) Par nucléation

Agglomération d'un petit nombre de particules pour former un agglomérat plus stable. Ces agglomérats se forment souvent à la surface de contaminants solides en suspension. On appelle aussi les petites agglomérations des noyaux.

b) Par croissance de noyaux :

Agglomération de plusieurs particules ou noyaux pour former des agglomérats encore plus gros.

Les deux mécanismes précédents font compétition.

Si la nucléation > croissance : précipité colloïdal

Si la nucléation < croissance : précipité cristallin

Si on revient à la formule de $SR = (Q - S) / S$

On veut avoir un SR faible. Ainsi, on doit diminuer Q

Diminuer la concentration du réactif précipitant

Augmenter l'agitation

Ajouter lentement le réactif précipitant

On peut aussi augmenter S :

Augmenter la température

Contrôler le pH.

S est souvent très petit. Il est donc souvent difficile d'obtenir un précipité cristallin en jouant seulement avec Q et S.

2.2.4- Mécanismes impliqués dans la croissance des noyaux

A) La coagulation :

Agglomération (collage) de particules colloïdales pour produire des particules plus volumineuses et faiblement filtrables.

La coagulation est favorisée par :

- Agitation
- Chauffage
- Ajout d'un électrolyte

B) Peptisation des colloïdes :

C'est un processus au cours duquel un colloïde retourne à son état dispersé original. Lors du lavage du colloïde, une partie de l'électrolyte est lixiviée. Les forces répulsives responsables de la stabilité du colloïde original sont donc rétablies et les particules se détachent.

La solution : Laver le précipité avec un électrolyte volatile tel que NH_3 , HNO_3 , ces électrolytes partiront lors de l'étape de séchage.

C) La maturation, la digestion ou le mûrissement :

Pour optimiser la précipitation des colloïdes, celle-ci s'effectue à chaud, sous agitation, et avec des solutions qui contiennent assez d'électrolyte pour assurer une coagulation satisfaisante. Un colloïde coagulé se filtre souvent mieux s'il est maintenu à haute température pendant plus d'une heure dans la solution où il s'est formé; il perd lentement son eau et il en résulte une masse plus dense et plus facile à filtrer.

D) La coprécipitation :

C'est un phénomène au cours duquel des impuretés solubles s'incorporent au précipité durant sa formation (c'est un processus non souhaitable...). Les impuretés introduites dans le précipité affectent la masse de celui-ci, par le fait même, le résultat de notre analyte. Il y a donc contamination du précipité. Il existe 4 types de coprécipitation : l'adsorption par surface, la formation de cristaux mixtes, l'occlusion et le piégeage mécanique.

1° L'adsorption de surface

Le contaminant s'adsorbe sur la surface du réseau coagulé. Ce contaminant est normalement soluble dans la matrice.

ex :

2° Formation de cristaux mixtes

Un des ions du réseau cristallin d'un solide est remplacé par un ion d'une autre espèce. Pour que cet échange se produise, il faut que les deux ions aient la même charge et que la taille soit semblable.

ex :

3° Occlusion et piégeage mécanique

Lorsqu'un cristal croît trop rapidement, pendant sa formation, des ions étrangers peuvent être piégés à l'intérieur du cristal. La quantité de matière retenue par occlusion est la plus élevée dans la partie du cristal qui s'est formée au début de la précipitation.

ex :

Solutions pour minimiser la coprécipitation

- 1- Faible vitesse de formation du précipité (chaud, agitation, digestion)
- 2- Lavage du précipité avec un électrolyte volatile qui prend la place de l'électrolyte non volatile.
- 3- Éliminer les interférents.

E) La précipitation homogène :

Le réactif précipitant est généré dans la solution par le biais d'une réaction chimique lente. Il n'y a donc jamais d'excès local de réactif, car l'agent précipitant n'apparaît que progressivement et de manière homogène dans la solution. Il réagit lentement avec l'analyte.

Voir Tableau 5.3 p. 92

**** En gravimétrie, on doit prendre notre temps
pour avoir de beaux précipités ****

2.3- Le séchage des précipités

Après avoir filtré le précipité, on chauffe celui-ci jusqu'à une masse constante. Le chauffage élimine le solvant et toutes les espèces volatiles éventuellement fixées. On ne doit cependant pas peser à chaud, car la variation de la densité de l'air cause des fluctuations de la masse. Entre les chauffages et les pesées, on doit conserver notre échantillon dans un dessiccateur pour éviter l'absorption de l'eau dans le précipité. On doit aussi manipuler la verrerie avec des pinces, car on peut ajouter des graisses et de l'humidité avec nos doigts.

2.3.1- Le séchage à l'étuve

- 1- Bien identifier les creusets et les sécher à l'étuve à 110°C (H₂O et autres impuretés volatiles)
- 2- Chauffer
- 3- Disposer l'objet chaud dans un dessiccateur ouvert pendant 1 minute. Fermer le dessiccateur. Attendre 30 minutes
- 4- Peser
- 5- Rechauffer, mettre au dessiccateur 30 minutes, peser à nouveau
- 6- Répéter le tout jusqu'à une masse constante.

2.3.2- Le séchage par ignition ou calcination

Il arrive parfois que le séchage doive se faire à des températures supérieures à 110°C. C'est le cas notamment lorsque la forme de précipité obtenu soit difficile à connaître avec précision ou lorsque l'eau est difficile à éliminer. On utilise dans ce cas l'ignition ou la calcination. «On chauffe au rouge» Le filtre doit être de type *Oshless* de façon à ne laisser aucun résidu lors de la calcination. Les papiers conventionnels sont oxydés à haute température.

2.4- Applications des méthodes gravimétriques

Les méthodes gravimétriques ont été développées pour la plupart des anions et des cations inorganiques. Un grand nombre de substances organiques sont aussi facilement dosées par gravimétrie. Les méthodes gravimétriques sont parmi celles qui couvrent le plus large éventail des procédures analytiques. Déjà vers la fin des années 1700, les scientifiques commençaient à établir des protocoles pour l'analyse gravimétrique. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne requière pas d'étalon ni d'étalonnage car les résultats sont directement calculés à partir des données expérimentales et des masses molaires.

Quelques exemples à faire ensemble avant de vous laisser travailler seul!!

Ex : La pureté de la pipérazine de grade technique peut être déterminée gravimétriquement en convertissant le composé en diacétate selon la réaction suivante :

Si 0,3126 g sont dissout dans 25 ml d'acétone et un excès d'AcH sont ajoutés. Le précipité final pèse 0,7121 g. Quel est le pourcentage en pureté de pipérazine dans le solide initial?

Ex : Le nickel peut être déterminé gravimétriquement par DMG selon la réaction suivante :

Vous voulez déterminer la fraction massique en Ni d'un échantillon d'environ 3 % et vous disposez de 6 g d'échantillon. Vous possédez une solution de DMG à 0,79% p/v. Déterminer les conditions expérimentales.

Ex : Un mélange d'aluminium et de magnésium est précipité par la formation d'un complexe insoluble avec la 8-hydroxyquinoline. Après séchage, la masse du mélange complexé est 1,0843g. Le mélange est ensuite calciné pour résulter en :

Le résidu pèse 0,1344 g. Déterminer le % p/p du complexe formé avec Al ($\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$).