

# Chimie Analytique I: Chapitre 5

## Les méthodes gravimétriques

### 5.1 Définition

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.

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

La **gravimétrie** est l'illustration par excellence du Principe de Le Châtelier. Soit par volatilisation, soit par précipitation, on déplace l'équilibre vers les produits favorisant ainsi une réaction quantitative.

## 5.2 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:

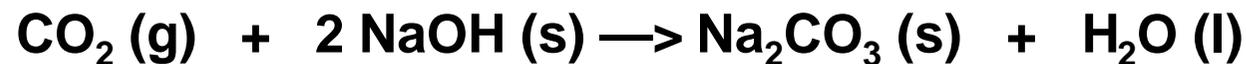
i) Produit volatil analysé: le dosage du bicarbonate de sodium dans les tablettes antacides

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

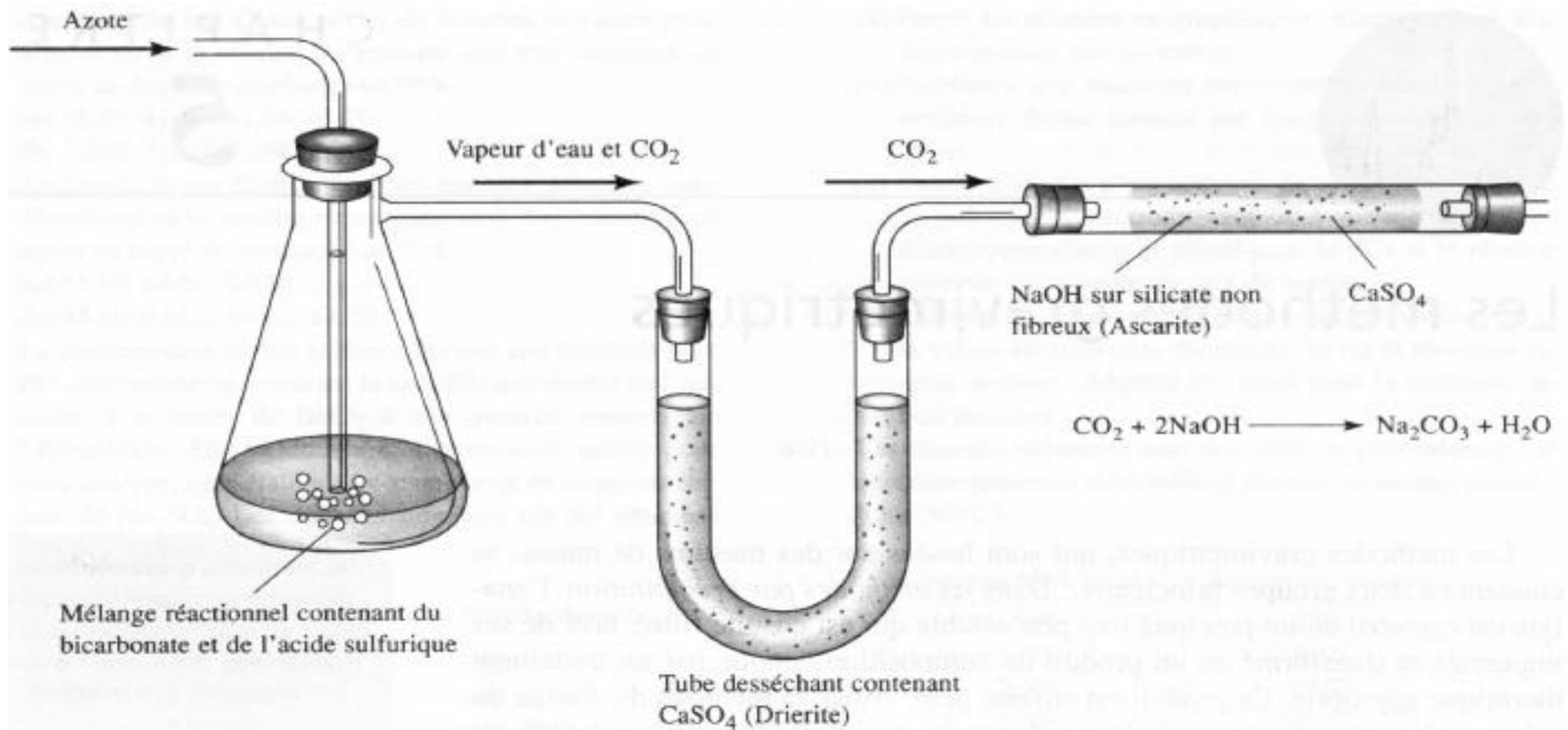


bicarbonate  
de soude (sodium)

Le  $\text{CO}_2$  dégagé est ensuite absorbé en réagissant avec NaOH sur silicate contenant  $\text{CaSO}_4$  (agent dessicant) pour produire de l'eau et du carbonate de sodium



carbonate  
de sodium



ii) La perte de masse est mesurée (thermogravimétrie différentielle). La perte de masse en fonction de la température est déterminée (en %) et enregistrée.

Exemple: oxalate de calcium hydraté:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

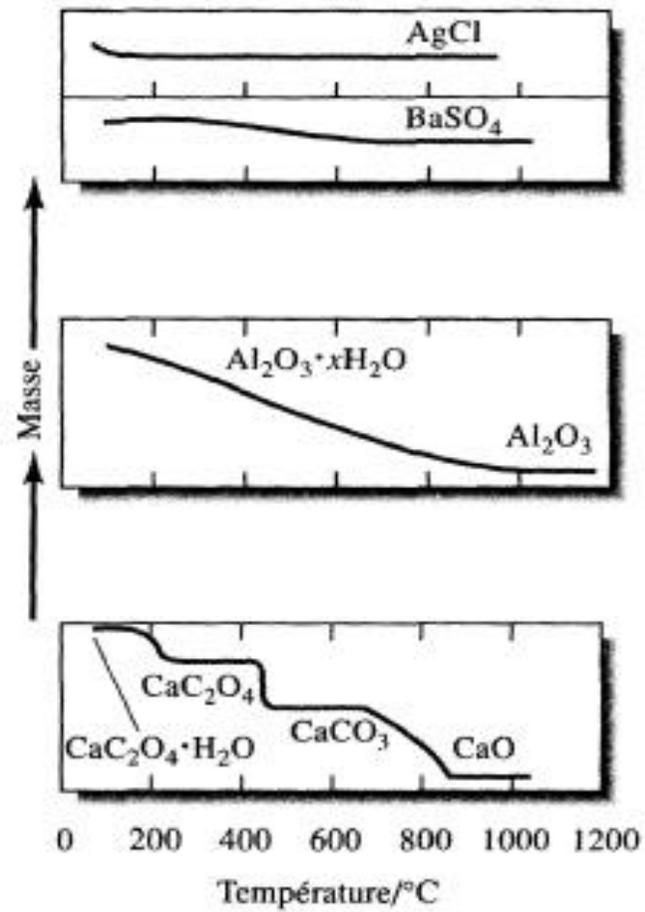
La décomposition se produit en plusieurs étapes successives.

a) A  $135^\circ\text{C}$ , l'eau non liée est éliminée pour donner le monohydrate  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

b) A  $225^\circ\text{C}$ , le monohydrate est transformé en oxalate de calcium anhydre  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

c) A  $450^\circ\text{C}$ , une transformation subite se produit: il se forme du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ .

d) Lentement ce dernier se transforme en oxyde de calcium  $\text{CaO}$ .



**Figure 5-9**  
Effet de la température sur la masse  
du précipité.

## 5.3 Méthodes par précipitation

Afin que les méthodes gravimétriques par précipitation soient utiles certaines conditions du précipité doivent être assurées:

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

On distingue trois classes de réactifs précipitants:

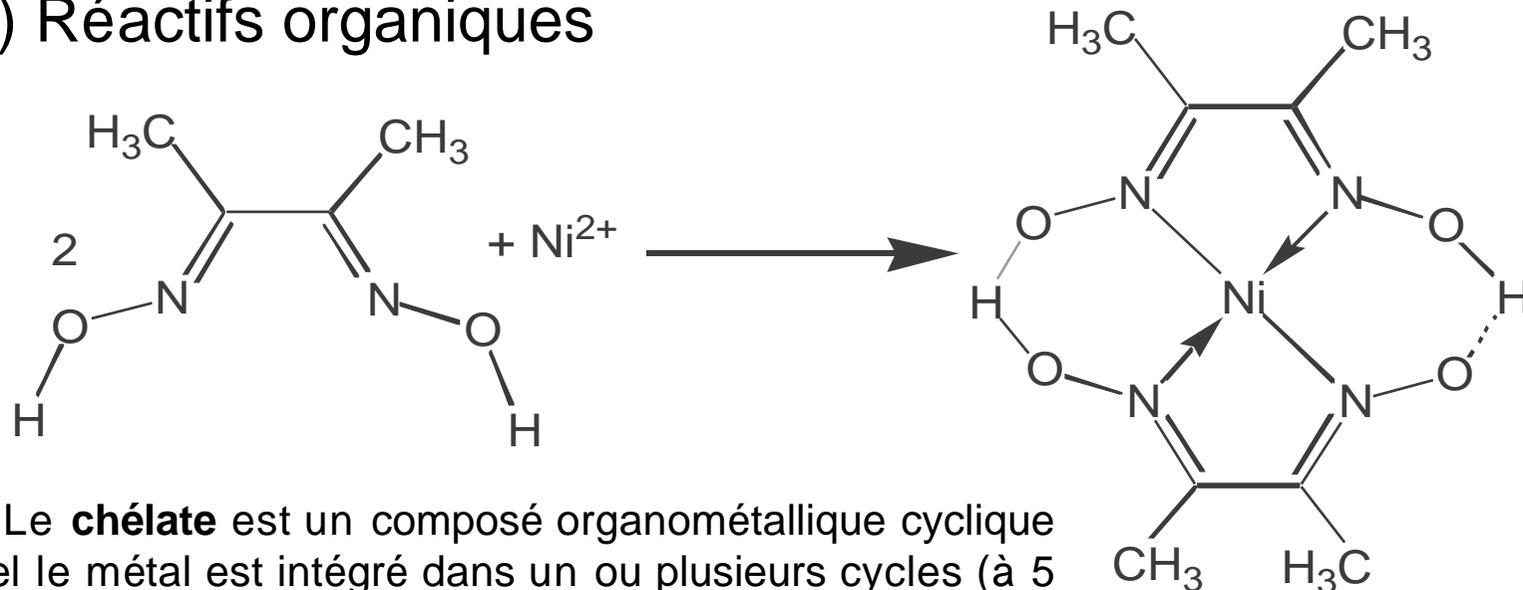
i) Réactifs inorganiques

$\text{NH}_3$  (**Fe**<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  
HCl (**Ag**Cl)  
AgNO<sub>3</sub> (**Ag**X)  
BaCl<sub>2</sub> (**Ba**SO<sub>4</sub>)

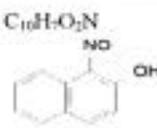
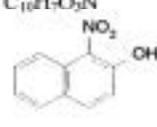
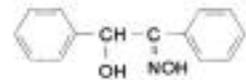
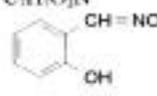
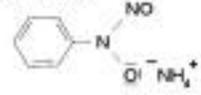
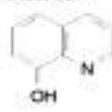
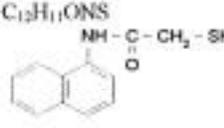
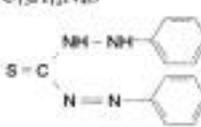
ii) Réactifs réducteurs

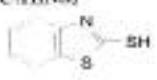
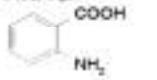
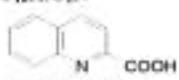
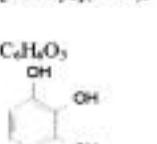
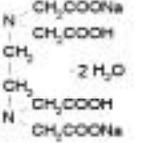
H<sub>2</sub> (Re, Ir)  
SnCl<sub>2</sub> (Hg)  
e<sup>-</sup> (Co, Ni, Cu, Zn, Ag etc.)

iii) Réactifs organiques



Définition: Le **chélate** est un composé organométallique cyclique dans lequel le métal est intégré dans un ou plusieurs cycles (à 5 ou 6 atomes de préférence).

Verbindung	Struktur	Molekülmasse	Bestimmbare Elemente
$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol		173.06	Pd, Co
$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthol		189.06	Co
Benzoinoxim (Cupron)		227.1	Cu
Salicyldioxim		137.06	Pb, Cu
Cupferron		155.16	Bi, Cu, Th, Fe, Ti, Zn, Ga, Nb
8-Hydroxychinolin (Oxin)		145.05	Pb, Tl, Bi, Cu, Sn, Pd, Mo, Ce, Zr, Th, Fe, Mn, Co, Ni, Ti, U, Al, Be, Zn, In, Ga, W, Mg
Thionalid		217.27	Ag, Bi, Cu, Hg, Sn, As, Sb
Dithizon		256.32	Pb

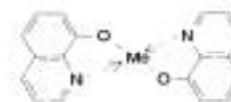
Verbindung	Struktur	Molekülmasse	Bestimmbare Elemente
Mercaptobenzthiazol		167.2	Pb, Bi, Cu, Cd, Au
Anthranilsäure		137.06	Cd, Zn
Chinaldinsäure		173	Cu, Cd, U, Zn
Pyridinkomplex	$[Me^3Py_2](SCN)_2$		Hg, Cu, Cd, Co, Ni, Zn
Pyrogallol		126.5	Bi, As, Sb
EDTA, s. Kap. IV.11.2		372.25	Mg, Ca, Ba, Ni, Co, Cd, Mn, Zn, Wasserhärte

Die Fällung erfolgt in der Siedehitze aus einer ammoniakalischen oder essigsäuren Lösung mit einer 1%-igen alkoholischen Lösung von Diacetyldioxim.

Mit diesem Reagens gelingt auch die Trennung  $Ni^{2+}$  von  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ .

$Pd^{2+}$ -Ionen geben in salzsaurer Lösung einen gelben Niederschlag.

8-Hydroxychinolin (Oxin) und einige seiner Derivate eignen sich zur quantitativen Bestimmung von zahlreichen Kationen, s. Tabelle 13. Es bilden sich z.B. mit  $Me^{2+}$ -Ionen folgende Komplexe:



## 5.4 Le facteur gravimétrique

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.

Il est fréquent que le produit isolé par gravimétrie ne corresponde pas au produit à analyser.

Il y est apparenté chimiquement, p.ex. il possède un ion commun (p.ex. AgCl et KCl).

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.

$$FG = \frac{a}{b} \times \frac{M_w(\text{inconnu})}{M_w(\text{isolé})}$$

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

## 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?

$$FG = \frac{0.284}{0.341} \times \frac{75.54}{143.32} = 0,434 \text{ ( 100\% )} = 43.4\%$$

ii) Déterminer la fraction massique de P ( $M_w$  30.97 g·mol<sup>-1</sup>) 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 g·mol<sup>-1</sup>)

$$FG = \frac{2}{1} \times \frac{30.97}{222.57} = 0.28$$

$$\text{Fraction massique} = \frac{0.2161}{0.3150} \times FG(100\%) = 17.11\%$$