

CHAPITRE III

ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

1. METHODES GRAVIMETRIQUES

Les méthodes gravimétriques sont basées sur la mesure de la masse d'un composé pour déterminer la quantité de l'analyte.

1.1. PRINCIPE DE LA GRAVIMETRIE

1.1.1. Méthodes par précipitation

Analyte ⇒ **PRECIPITATION** ⇒ Composé très peu soluble ⇒ **FILTRATION + LAVAGE**
⇒ Composé pur ⇒ **SECHAGE + CALCINATION** ⇒ produit de composition constante est
bien connue ⇒ **PESEE** ⇒ masse de produit.

1.1.2. Méthode par volatilisation

1) L'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés par traitement chimique et/ ou thermique.

2) a) Le produit volatil est collecté, puis pesé

Où

b) La quantité de produit volatil est déterminée indirectement par la perte de masse de l'échantillon.

1.2. CALCULS GRAVIMETRIQUES

1.2.1. Quelques unités de mesure importantes

1.2.1.1. Unités SI

Tableau 1 : grandeurs physiques et unités fondamentales SI.

<i>Grandeur physique</i>	<i>Symbole de la grandeur</i>	<i>Nom et l'unité</i>	<i>Symbole de l'unité</i>
Masse	m	Kilogramme	Kg
Longueur	L	Mètre	m
Temps	t	Seconde	S
Température	T	Kelvin	K
Quantité de substance	n	Mole	Mol
Courant électrique	I	Ampère	A
Intensité lumineuse	I	Candela	cd

1.2.1.2. Mole

Une mole (1 mol) d'une substance chimique contient autant de particules (molécules, atomes, ions, correspondant à la formule chimique) qu'il y a d'atomes dans 12 g de l'isotope ¹²C, soit 6.022×10^{23} atomes.

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ (nombre d'AVOGADRO)}$$

1.2.1.3. Millimole

Il est parfois plus commode d'effectuer les calculs en millimoles (mmole) qu'en moles, une millimole valant 1/1000 de mole.

1.2.1.4. Masse molaire

La masse molaire d'une espèce est la masse d'une mole ou de **NA** particules de cette espèce.

Exemple

Masse molaire du glucose $C_6H_{12}O_6$ est :

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 6(12) + 12(1) + 6(16) = 180 \text{ g/mol}$$

Une 1 mole de glucose à une masse de 180 g.

1.2.2. Stœchiométrie chimique

1.2.2.1. Formules empiriques, moléculaires et structurales

a. Formule empirique

La formule empirique se fonde sur le plus petit rapport de nombre entier d'atomes dans un composé chimique ; est obtenue par la composition en pour-cent du composé.

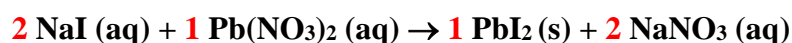
b. Formule moléculaire

La Formule moléculaire spécifie le nombre effectif d'atomes dans une molécule ; requiert la masse moléculaire du composé.

c. Formule structurelle

La formule structurelle fournit des informations supplémentaires.

1.2.2.2. Calculs stœchiométriques



1.2.3. Calcul de résultats à partir de données gravimétriques

$$\text{Fraction massique de X} = \frac{\text{masse de X}}{\text{masse de l'échantillon}} \times 100\% \rightarrow \rightarrow \rightarrow (1)$$

1.3. PROPRIETES DES PRECIPITES ET DES REACTIFS PRECIPITANTS

Un bon agent doit réagir avec l'analyte pour donner un produit :

- très peu soluble,
- facilement filtré et lavé de ses contaminants,
- stable, en particulier inerte vis-à-vis des constituants de l'atmosphère,
- composé pur, de composition constante et connue, à la suite du séchage ou de la calcination.

1.4. SECHAGE ET LA CALCINATION DES PRECIPITES

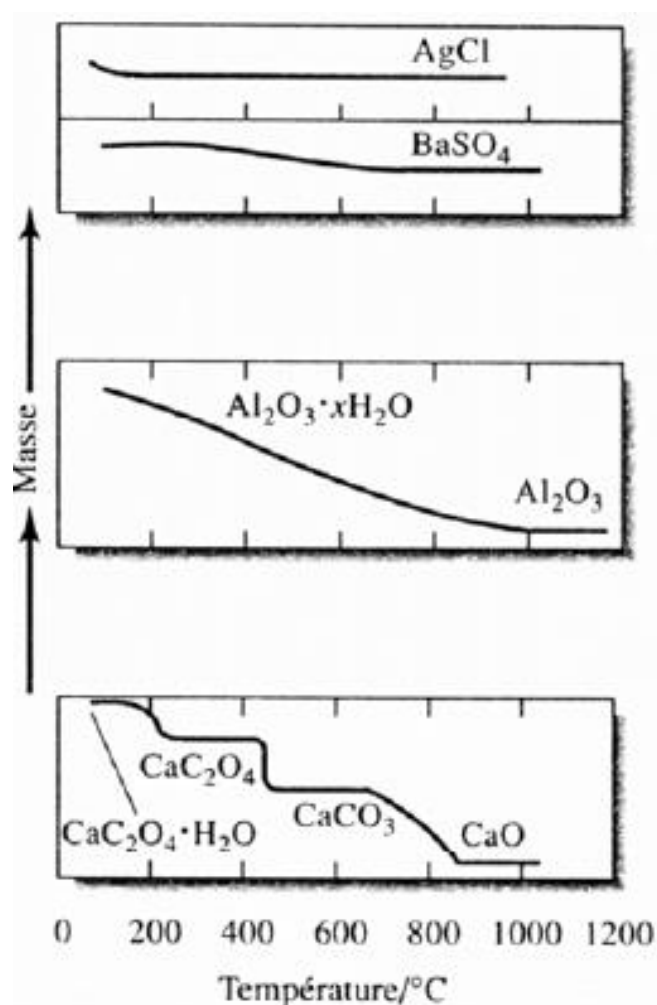


Figure 1. Effet de la température sur la masse du précipité.

1.5. APPLICATION DES METHODES GRAVIMETRIQUES

1.5.1. Réactifs précipitants inorganiques

Tableau 2 : Quelques réactifs précipitants inorganiques

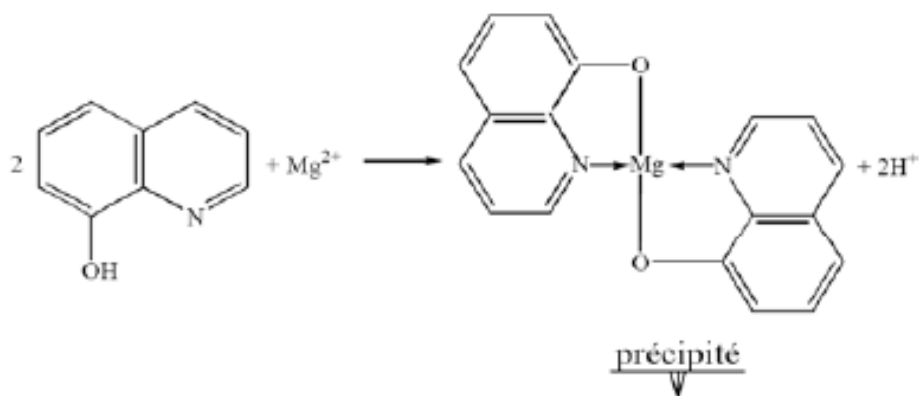
Réactif précipitant	Élément précipité [†]
NH ₃ (aq)	Be (BeO), Al (Al ₂ O ₃), Sc (Sc ₂ O ₃), Cr (Cr ₂ O ₃), [‡] Fe (Fe ₂ O ₃), Ga (Ga ₂ O ₃), Zr (ZrO ₂), In (In ₂ O ₃), Sn (SnO ₂), U (U ₃ O ₈)
H ₂ S	Cu (CuO), [‡] Zn (ZnO ou ZnSO ₄), Ge (GeO ₂), As (<u>As₂O₃</u> ou As ₂ O ₅), Mo (MoO ₃), Sn (SnO ₂), [‡] Sb (<u>Sb₂O₃</u> ou Sb ₂ O ₅), Bi (Bi ₂ S ₃)
(NH ₄) ₂ S	Hg (HgS), Co (Co ₃ O ₄)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Mg (Mg ₂ P ₂ O ₇), Al (AlPO ₄), Mn (Mn ₂ P ₂ O ₇), Zn (Zn ₂ P ₂ O ₇), Zr (ZrP ₂ O ₇), Cd (Cd ₂ P ₂ O ₇), Bi (BiPO ₄)
H ₂ SO ₄	Li , Mn , Sr , Cd , Pb , Ba (tous sous forme de sulfates)
H ₂ PtCl ₆	K (K ₂ PtCl ₆ ou Pt), Rb (Rb ₂ PtCl ₆), Cs (Cs ₂ PtCl ₆)
H ₂ C ₂ O ₄	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO ₂)
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Cd (CdMoO ₄), [‡] Pb (PbMoO ₄)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg ₂ Cl ₂), Na (sous forme de NaCl dans le butanol), Si (SiO ₂)
AgNO ₃	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
(NH ₄) ₂ CO ₃	Bi (Bi ₂ O ₃)
NH ₄ SCN	Cu [Cu ₂ (SCN) ₂]
NaHCO ₃	Ru , Os , Ir (précipités sous forme d'oxydes hydratés : réduits par H ₂ à l'état métallique)
HNO ₃	Sn (SnO ₂)
H ₅ IO ₆	Hg [Hg ₃ (IO ₆) ₂]
NaCl, Pb(NO ₃) ₂	F (PbClF)
BaCl ₂	SO₄²⁻ (BaSO ₄)
MgCl ₂ , NH ₄ Cl	PO₄³⁻ (Mg ₂ P ₂ O ₇)

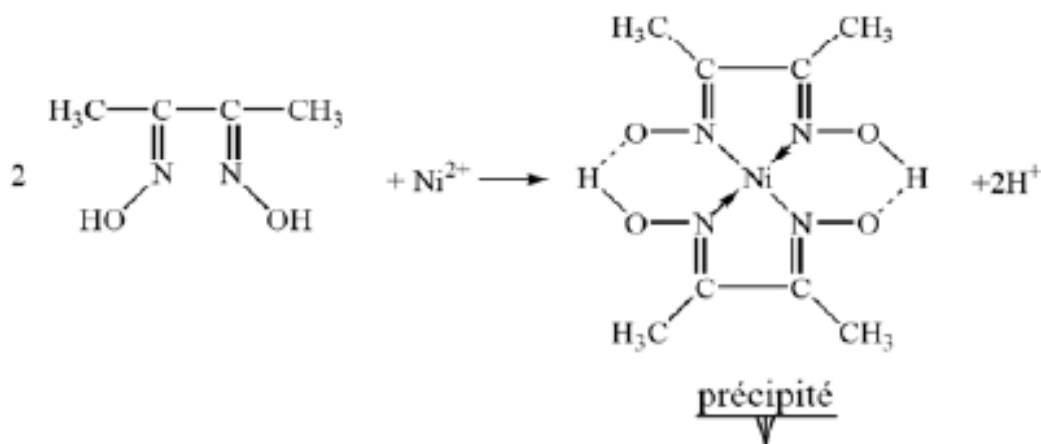
1.5.2. Réactifs précipitants réducteurs

Tableau 3 : quelques réactifs précipitants réducteurs.

Agent réducteur	Analyte
SO ₂	Se, Au
SO ₂ + H ₂ NOH	Te
H ₂ NOH	Se
H ₂ C ₂ O ₄	Au
H ₂	Re, Ir
HCOOH	Pt
NaNO ₂	Au
SnCl ₂	Hg
réduction électrolytique	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

1.5.3. Réactifs précipitants organiques

a) Précipitation du Mg²⁺ par la 8-hydroxy-quinoline

b) Précipitation du Ni²⁺ par la diméthylglyoxime

1.5.4. Méthodes par volatilisations

Tableau 4 : Méthodes gravimétriques pour les groupements fonctionnels organiques.

Groupement fonctionnel	Base de la méthode	Réaction et produit pesé*
Carbonyle	Masse de précipité avec la <u>dinitro-2,4-phénylhydrazine</u>	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2$ $R-CH = NNHC_6H_3(NO_2)_2(s) + H_2O$ (RCOR' réagit de la même manière)
<u>Carbonyle aromatique</u>	Masse de <u>CO₂</u> formé à 230°C dans la quinoléine ; CO ₂ distillé, absorbé et pesé	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230^\circ C} Ar + CO_2(g)$
<u>Méthoxyle et éthoxyle</u>	Masse de <u>AgI</u> formé après distillation et décomposition de CH ₃ I ou C ₂ H ₅ I	$ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I$ $ROCOOCH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I$ $ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I$
Nitro aromatique	Diminution de masse de Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2} Sn(s) + 6 H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2} Sn^{4+} + 2 H_2O$
Azo	Diminution de masse de Cu	$RN = NR' + 2 Cu(s) + 4 H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2 Cu^{2+}$
Phosphate	Masse de sel de Ba	$ROP(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROPO_2Ba(s) + 2 H^+$
Acide sulfamique	Masse de BaSO ₄ après oxydation par HNO ₂	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + BaSO_4(s) + N_2 + 2 H^+$
Acide sulfinique	Masse de Fe ₂ O ₃ après calcination du sulfiniate de Fe(III)	$3 ROSO_3H + Fe^{3+} \rightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3 H^+$ $(ROSO)_3Fe \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O + SO_2 + Fe_2O_3(s)$

*La substance pesée est soulignée.

2. METHODES TITRIMETRIQUES

2.1. TYPE DE TITRIMETRIES QUANTITATIVES

Volumétrie	Gravimétrie	Coulométrie
Le volume d'une solution de concentration connue nécessaire à une réaction complète avec l'analyte, est déterminé	La masse du réactif est mesurée à la place du volume	Le réactif est ici un courant électrique constant d'intensité connue ; le temps requis pour la réaction électrochimique est mesuré

2.2. QUELQUES DEFINITIONS GENERALES SUR LES TITRAGES VOLUMETRIQUES

2.2.1. Solution étalon

Une solution étalon est une solution contenant le réactant, de concentration connue, utilisée pour effectuer une analyse volumétrique.

2.2.2. Titrage

Un titrage s'effectue en ajoutant un réactif étalon jusqu'à la transformation complète de la substance à doser.

2.2.3. Point d'équivalence

Le point d'équivalence est atteint lorsque la quantité de titrant ajouté correspond à la quantité stoechiométrique de la substance à doser.

2.2.4. Point de fin de titrage

Le point de fin de titrage est atteint lorsque l'on détecte par des méthodes optiques, potentiométriques, conductimétriques, etc., un changement d'une propriété physique associée avec la condition d'équivalence.

2.2.5. Erreur de titrage

L'erreur de titrage est la différence en volume entre le point d'équivalence et la fin de titrage.

2.2.6. Indicateur

L'indicateur est souvent ajouté à la solution de l'analyte. Il doit posséder une propriété physique qui change brusquement à l'approche ou au point d'équivalence.

2.3. SOLUTIONS ETALONS

2.3.1. Méthodes utilisées pour déterminer la concentration d'une solution étalon

2.3.1.1. Méthode directe

Dans la méthode directe, une quantité soigneusement pesée d'un étalon primaire est dissoute dans un solvant approprié et diluée dans une fiole jaugée jusqu'à atteindre un volume connu avec exactitude.

2.3.1.2. Méthode par étalonnage

Dans la méthode par étalonnage, la solution titrante est étalonnée en la titrant avec :

- a) une quantité pesée d'un étalon primaire,
- b) une quantité pesée d'un étalon secondaire,
- c) un volume mesuré d'une autre solution étalon.

2.4. CALCULS VOLUMETRIQUES

2.4.1. Molarité (C_M)

$$C_M = \frac{\text{nombre de moles soluté}}{\text{nombre de litres de solution}} \rightarrow \rightarrow \text{(mole/l)} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (2)'$$

2.4.2. Normalité (C_N)

$$C_N = \frac{\text{nombre d'équivalents-grammes soluté}}{\text{nombre de litres de solution}} \rightarrow \rightarrow \text{(mole/l)} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (3)'$$

2.4.3. Pourcentage (%)

$$\text{Pour - cent masse (W/W)} = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse solution}} \times 100\% \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (4)'$$

$$\text{Pour - cent volume (V/V)} = \frac{\text{volume soluté}}{\text{volume solution}} \times 100\% \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (5)'$$

2.4.4. Fraction molaire (X_i)

$$X_i = \frac{i}{a + b + \dots + i + j + \dots} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (6)'$$

2.4.5. Molalité (b)

$$b = \frac{\text{nbr mole soluté}}{1000 \text{ g de solvant}} \rightarrow \rightarrow \text{(mole/kg)} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (7)'$$

2.4.6. Concentration massique (C_m)

$$C_m = \frac{\text{masse de soluté } A}{\text{volume de solution}} \rightarrow \rightarrow (\text{kg/m}^3 \cdot \text{ou} \cdot \text{g/l}) \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (8)$$

2.4.7. Masse volumique (f)

$$f = \frac{\text{masse de substance ou solution}}{\text{volume de substance ou solution}} \rightarrow \rightarrow \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ou} \cdot \text{g/cm}^{-3} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (9)$$

2.4.8. Densité des solutions (d)

$$d = \frac{f \text{ substance ou solution}}{f \text{ eau}} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (10)$$

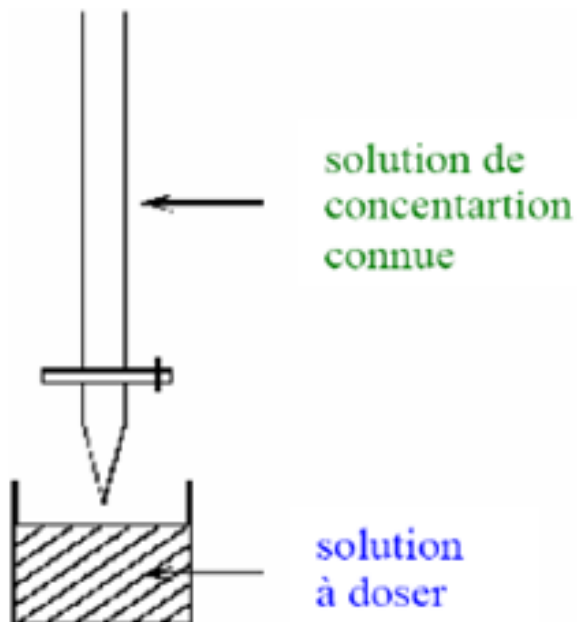
2.5. QUELQUES RELATIONS ALGÈBRIQUES UTILES

$$\text{quantité de } A \text{ (mol)} = \frac{\text{masse de } A \text{ (g)}}{\text{masse molaire de } A \text{ (g/mol)}} \rightarrow \rightarrow \rightarrow (11)$$

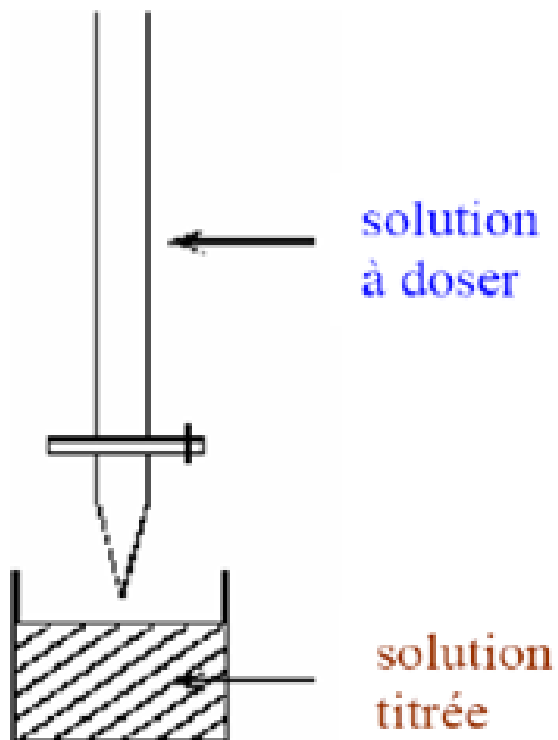
$$\text{quantité de } A \text{ (mol)} = V \text{ (l)} \times C_A \text{ (mol A/l)} \rightarrow \rightarrow \rightarrow (12)$$

2.6. METHODES DE TITRAGE

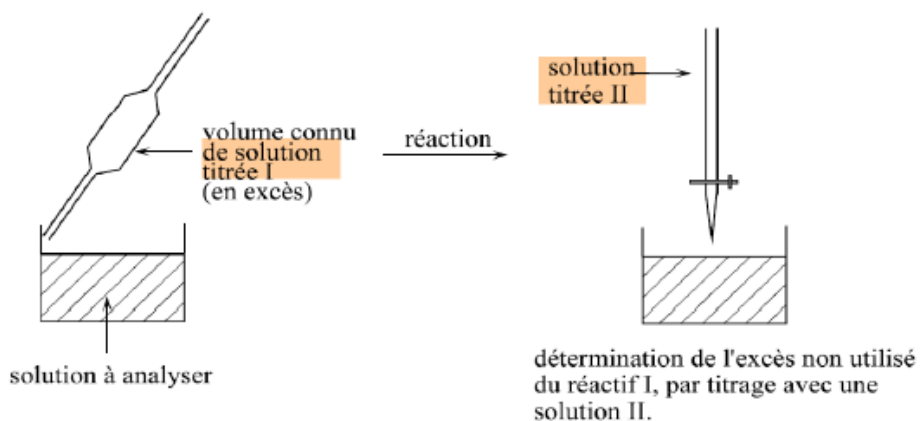
2.6.1. Titrage direct



2.6.2. Titrage inverse



2.6.3. Titrage en retour



2.6.4. Titrage par différence

Dosages de Zn^{2+} et de Mg^{2+} dans un mélange. Les principes établis pour les dosages en retour restent valables.

2.6.5. Titrage indirect

Dosage de la somme des constituants sous diverses formes \Rightarrow pour n constituants, on doit résoudre un système de n équations à n inconnues.