

Concours d'accès au Doctorat LMD « Chimie Analytique »
Epreuve de Chimie Analytique (durée : 02 heures)

EXERCICE N° 1 : (06 points)

On met $2 \cdot 10^{-3}$ moles de sulfate de plomb en suspension dans un litre d'eau. Le produit de solubilité de $PbSO_4$ vaut : $pK_s = 7,7$.

- calculer les concentrations des espèces dissoutes ?
- quel pourcentage de $PbSO_4$ passe-t-il en solution ?
- On ajoute du sulfate de sodium Na_2SO_4 à cette solution. Quelle quantité (en masse) de ce sel faut-il ajouter pour que 99% de $PbSO_4$ se trouve à l'état de précipité ?
- On ajoute à la solution initiale de l'acétate de sodium noté CH_3COONa . L'ion acétate forme avec les ions Pb^{2+} un complexe de formulation $PbCH_3COO^+$. La constante de dissociation de ce complexe vaut $K_d = 10^{-2}$.
- Ecrire la réaction, quel phénomène peut on observer ?
- Quelle quantité minimale (en mole) d'acétate de sodium faut-il ajouter pour dissoudre totalement le précipité de $PbSO_4$? $A_{Na} = 23$; $A_S = 32$; $A_O = 16$ ($g \cdot mol^{-1}$)

EXERCICE N° 2 : (06 points)

Mesurée avec un conductimètre dont la cellule a une constante de 0,83 cm, la conductance de la solution d'acide acétique 0,25M est égale à $6,79 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}$. calculez le degré de dissociation de la solution, sachant que les conductivités équivalentes limites de H_3O^+ et celle de CH_3COO^- sont respectivement $350 \cdot 10^{-4}$ et $41 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot m^2/mol$.

Calculer le pH de cette solution.

On ajoute 4g de NaOH à la solution précédente. Quelle est la nature de la solution obtenue.

Calculer le nouveau pH. La masse molaire de NaOH = 40g/mol.

$pK_a_{CH_3COOH/CH_3COO^-} = 4,75$.

EXERCICE N° 3 : (08 points)

On procède à la réalisation d'un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution molaire en ion Ni^{+2} . la solution a un pH égal à 4,5. le potentiel cathodique imposé est $E = -0,90V/ECS$. La densité de courant totale est $i = 5 \text{ A/dm}^2$.

La surtension de dépôt de nickel est de la forme $n = -0,15 \log i - 0,31$

On donne n en volts et i en A/dm^2 . $T = 25^\circ C$, $E^\circ_{Ni^{+2}/Ni} = -0,25V/ENH$. $E_{ECS} = 0,25V/ENH$,

$F = 96500 \text{ C}$ $A_{Ni} = 59 \text{ (g/mol)}$

($\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g/ml}$).

- a) Ecrire les équations des réactions qui ont lieu à la cathode.
- b) Calculer le rendement du dépôt.
- c) Calculer la vitesse du dépôt en micromètre par minute.