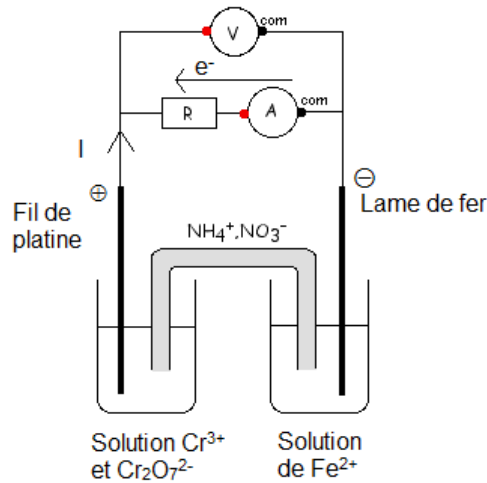


Exercice 1 (D'après BTS ABM 2001 Etude d'une pile)

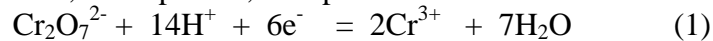
1. Schéma de la pile :



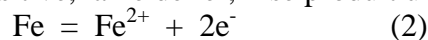
Le voltmètre indique une valeur positive et la lame de fer est reliée à la borne COM du voltmètre donc la lame de fer est le borne négative de la pile.

2. Réactions se produisant sur chaque électrode, et le bilan de ces réactions :

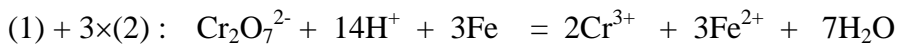
A la borne positive, fil de platine, il se produit une réduction :



A la borne positive, lame de fer, il se produit une oxydation :



Le bilan de ces réactions est :



3. Calcul du potentiel pris par l'électrode de platine :

Le pH de la solution est de 1 donc $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

D'après la relation de Nernst :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + 0,01 \log \frac{0,1 \times (10^{-1})^{14}}{0,1^2} = 1,2 \text{ V}$$

4. Calcul du potentiel de l'électrode de fer :

On a la relation :

$$E = E_{\oplus} - E_{\ominus} \text{ donc } E_{\ominus} = E_{\text{Fe}} = E_{\oplus} - E = 1,2 - 1,7 = -0,5 \text{ V}$$

5. Calcul du potentiel standard d'oxydoréduction du couple Fe^{2+}/Fe :

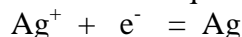
D'après la relation de Nernst :

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] \text{ donc } E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}] = -0,5 - 0,03 \log 0,01 = -0,44 \text{ V}$$

Exercice 2 (D'après BTS BIOAC 2013 Entretien des objets argentés)

1. Formation du film de sulfure d'argent à la surface d'un couvert argenté

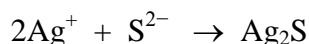
1.1 Demi-équation électronique du couple Ag^+/Ag :



1.2 Expression littérale du potentiel d'oxydoréduction, noté $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$, du couple Ag^+/Ag en fonction de E_1^0 :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+]$$

1.3 Equation de réaction de précipitation :

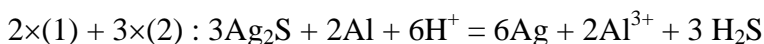
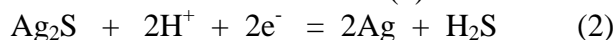
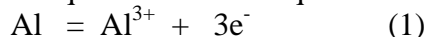


1.4 Le potentiel d'oxydoréduction $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$ diminue lorsque des ions sulfure sont présents dans le milieu car la formation de ce précipité entraîne la diminution de la concentration en ions Ag^+ . D'après la relation de la question 1.2, si la concentration $[\text{Ag}^+]$ diminue alors le potentiel d'oxydoréduction $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$ diminue aussi.

1.5 En présence d'ions sulfure, le potentiel d'oxydoréduction $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$ diminue donc le pouvoir oxydant des ions Ag^+ diminue mais le pouvoir réducteur du métal argent augmente. La différence de potentiel sera donc plus grande entre les couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et Ag^+/Ag et donc l'oxydation de l'argent métallique Ag par le dioxygène de l'air sera beaucoup plus facile.

2. Entretien d'un couvert argenté terni

2.1 Demi-équations électroniques des couples Al^{3+}/Al et $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$:



Données : $E^\circ_{(\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s}))} = -0,69 \text{ V}$ et $E^\circ_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{s}))} = -1,68 \text{ V}$ à $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2 Expression littérale de la force électromotrice standard ΔE° de la pile et calcul de sa valeur :

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^-} - E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -0,69 + 1,68 = 0,99 \text{ V}$$

2.3 ΔE° étant très grande, la constante d'équilibre de la réaction de la question 2.1 est importante et cette réaction est bien spontanée dans le sens de réduction de Ag_2S .

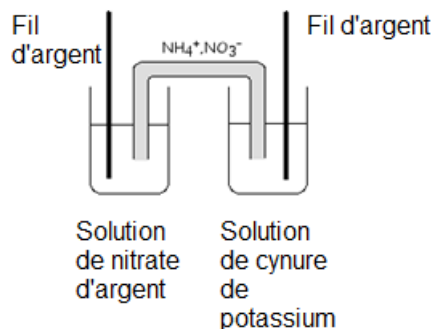
2.4 D'après l'équation de la réaction, il se forme du sulfure d'hydrogène dont l'odeur est désagréable (œuf pourri).

2.5 Il est nécessaire d'utiliser de l'eau salée plutôt que de l'eau distillée pour réaliser cette expérience car l'eau salée permet une meilleure circulation des porteurs de charge qui sont les électrons.

Exercice 3 (D'après BTS BT 2004 Oxydoréduction, complexation et précipitation)

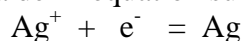
1. Oxydoréduction et complexation

1.1. Schéma de la pile :



1.2. Expression potentiel E_1 de la demi-pile 1 et calcul de sa valeur :

On a la demi-équation suivante :



Et d'après la relation de Nernst :

$$E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,06 \log 4 \times 10^{-2} = 0,72 \text{ V}$$

1.3. Dans la demi-pile 2, la concentration en ions argent Ag^+ est inférieure à la concentration en ions argent de la demi-pile 1. Donc $E_1 > E_2$ donc la demi-pile 1 est bien le pôle positif de la pile.

1.4. Calcul du potentiel E_2 de la demi-pile 2 :

$$E = E_1 - E_2 \text{ donc } E_2 = E_1 - E = 0,72 - 1,08 = -0,36 \text{ V}$$

1.5. Calcul de la concentration molaire volumique $[\text{Ag}^+]_2$ dans la demi-pile 2 :

D'après la relation de Nernst :

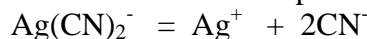
$$E_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+]_2 \quad \text{donc} \quad 0,06 \log[\text{Ag}^+]_2 = E_2 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$\log[\text{Ag}^+]_2 = \frac{E_2 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0}{0,06} = \frac{-0,36 - 0,80}{0,06} = -19,33$$

$$[\text{Ag}^+]_2 = 10^{-19,33} = 4,64 \times 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette concentration est très inférieure à C_2 .

1.6. Equation de dissociation du complexe dicyanoargentate (de formule $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) :



$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

1.7. Pour la demi-pile 2 :

Calcul des concentrations molaires volumiques en ions Ag^+ et CN^- à l'état initial :

$$[\text{Ag}^+]_2 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{\text{KCN}} = \frac{m_{\text{KCN}}}{M_{\text{KCN}}}$$

$$[\text{CN}^-] \times V = \frac{m_{\text{KCN}}}{M_{\text{KCN}}} \quad \text{donc} \quad [\text{CN}^-] = \frac{m_{\text{KCN}}}{M_{\text{KCN}} \times V} = \frac{0,26}{65 \times 0,1} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Calcul des concentrations molaires volumiques en ions Ag^+ , CN^- et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ à l'équilibre :

$$[\text{Ag}^+]_2 = 4,64 \times 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

	Ag^+	+	2CN^-	=	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
E.I	4×10^{-3}		4×10^{-2}		0
E.F	$4 \times 10^{-3} - x$		$4 \times 10^{-2} - 2x$		x

A l'équilibre, $[\text{Ag}^+]_2 = 4,64 \times 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0$ donc $4 \times 10^{-3} - x = 0$ d'où $x = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{CN}^-] = 4 \times 10^{-2} - 2x = 4 \times 10^{-2} - 2 \times 4 \times 10^{-3} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = x = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.8. Calcul de la valeur de la constante de dissociation K_d du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:

On a la relation :

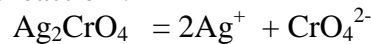
$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{4,64 \times 10^{-20} \times (3,2 \times 10^{-2})^2}{4 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-20}$$

K_d est très faible donc le complexe est très stable.

2. Oxydoréduction et précipitation

2.1. Calcul de la solubilité molaire (s) du chromate d'argent :

On a la réaction :



	Ag_2CrO_4	=	2Ag^+	+	CrO_4^{2-}
E.I	Excès		0		0
E.F	Excès		2s		s

D'après le tableau d'avancement, $[\text{Ag}^+] = 2s$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = s$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 4s^2 \times s = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-pK_s}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-11,95}}{4}} = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2. Calcul de la concentration molaire volumique $[\text{Ag}^+]$ des ions Ag^+ dans la demi-pile 3 :

D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{Ag}^+] = 2s = 2 \times 6,5 \times 10^{-5} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.3. Calcul du potentiel E_3 de la demi-pile 3 :

D'après la relation de Nernst :

$$E_3 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,06 \log 1,3 \times 10^{-4} = 0,57 \text{ V}$$

2.4. Calcul de la f.é.m. E' de la pile constituée par les demi-piles 1 et 3 :

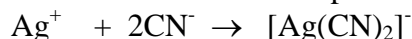
$$E' = E_1 - E_3 = 0,72 - 0,57 = 0,15 \text{ V}$$

Exercice 4 (D'après BTS BT 2012 Complexes et oxydoréduction)

1. Inventaire des espèces chimiques dissoutes en solution :

- NO_3^- : ion nitrate
- Ag^+ : ion argent
- K^+ : ion potassium
- CN^- : ion cyanure

2. Equation de la réaction de formation du complexe :

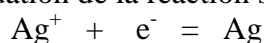


3. Expression littérale de la constante de formation du complexe, notée K_f :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$$

4.

4.1. Demi-équation de la réaction se produisant à l'électrode d'argent :



4.2. Calcul de la concentration des ions argent restés libres après la formation du complexe :

$$E_1 = E_1^0 + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

$$\log[\text{Ag}^+] = \frac{E_1 - E_1^0}{0,059} \quad \text{donc} \quad [\text{Ag}^+] = 10^{\frac{E_1 - E_1^0}{0,059}} = 10^{\frac{-0,40 - 0,80}{0,059}} = 4,6 \times 10^{-21} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration des ions argent restés libres après la formation du complexe est négligeable devant la concentration apportée qui est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration en ions argent étant très faible, la quasi-totalité des ions argent ont formés le complexe. La réaction de formation du complexe est déplacé dans le sens direct, le complexe est donc très stable.

4.3. Tableau d'avancement de la réaction de formation du complexe :

	Ag^+	+	2CN^-	=	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
E.I	0,1		0,3		0
E.F	$0,1 - x$		$0,3 - 2x$		x

4.4. Calcul des concentrations en ion cyanure et en ion complexe à l'équilibre :

A l'équilibre $0,1 - x = 0$ car la concentration en ion argent est très faible et $[\text{Ag}^+] \sim 0 \text{ mol.L}^{-1}$ d'après la question 4.2. Donc $x = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

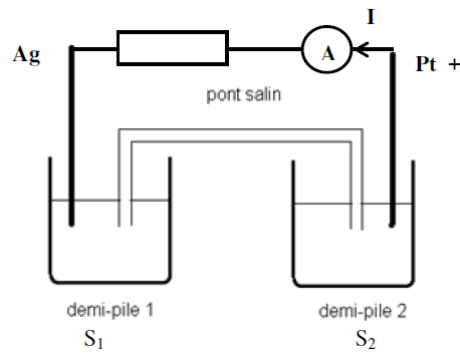
$$[\text{CN}^-] = 0,3 - 2x = 0,3 - 2 \times 0,1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = x = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

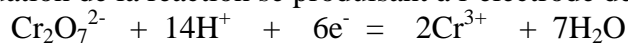
$$K_f = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{0,1}{4,6 \times 10^{-21} \times 0,1^2} = 2,2 \times 10^{21}$$

La constante est très grande donc le complexe est très stable et cette valeur est bien en accord avec la conclusion du 4.2

5. On forme une pile en associant les deux demi-piles suivantes :
 5.1. Schéma annoté de la pile débitant dans une résistance :



- 5.2. Demi-équation de la réaction se produisant à l'électrode de platine :



- 5.3. Expression littérale du potentiel d'électrode E_2 de la demi-pile 2 :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

5.4. A l'électrode de platine, il se produit une réduction donc l'électrode de platine est la borne positive de la pile.

- 5.5. Calcul de la force électromotrice de la pile :

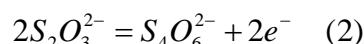
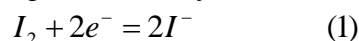
$$E = E_2 - E_1 = 1,10 + 0,40 = 1,50 \text{ V}$$

Exercice 5 (D'après BTS BT 2017 La bouillie bordelaise)

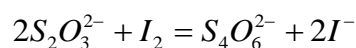
1. Pour réaliser ce titrage, on doit utiliser une fiole jaugée de 100 mL pour préparer la solution S, une pipette de 25 mL pour prélever la solution S' et une burette pour réaliser le dosage.

2. Equation de la réaction entre le diiode I_2 et les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

On a les demi-équations d'oxydo-réduction suivantes :



On additionne les demi-équations (1) et (2) et on obtient l'équation de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate.



3. A l'équivalence, le diiode a disparu donc il n'y a plus de coloration brune. A l'équivalence la solution est incolore et cette équivalence est repérée par la disparition de cette coloration brune.

4. Relation entre la quantité de matière de diiode titrée $n_{(\text{I}_2)}$ et la quantité de matière d'ions thiosulfate $n_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})\text{E}}$ ajoutée pour atteindre l'équivalence :

A l'équivalence, on a la relation :

$$\frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = n_{\text{I}_2}$$

5. D'après la relation précédente :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C \times V_E}{2} = \frac{2,00 \times 10^{-2} \times 15,60 \times 10^{-3}}{2} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

6. Calcul de la masse de sulfate de cuivre (II) dans 100 mL de la solution S :

La quantité de matière de diiode dans 25 mL de S' est de $1,56 \times 10^{-4}$ donc dans 100 mL de S' la quantité de matière de diiode sera de : $4 \times 1,56 \times 10^{-4} = 6,24 \times 10^{-4}$ mol.

D'après la relation de l'énoncé :

$$n_{I_2} = \frac{n_{Cu^{2+}}}{2} \quad \text{donc} \quad n_{Cu^{2+}} = 2n_{I_2} = 2 \times 6,24 \times 10^{-4} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} = n_{CuSO_4}$$

De plus, on a la relation :

$$n_{CuSO_4} = \frac{m_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}} \quad \text{donc} \quad m_{CuSO_4} = n_{CuSO_4} \times M_{CuSO_4} = 1,25 \times 10^{-3} \times 159,6 = 0,1995 \text{ g}$$

7. Pourcentage massique en sulfate de cuivre (II) de la bouillie bordelaise :

On a introduit 1 g de bouillie bordelaise dans une solution de 100 mL. La masse de sulfate de cuivre est de 0,1995 g dans 100 mL donc le pourcentage massique est de 19,95 %.

8. Le pourcentage massique est bien accord avec l'indication de l'étiquette qui est de 20 %. On a un écart relatif de 0,25 %.