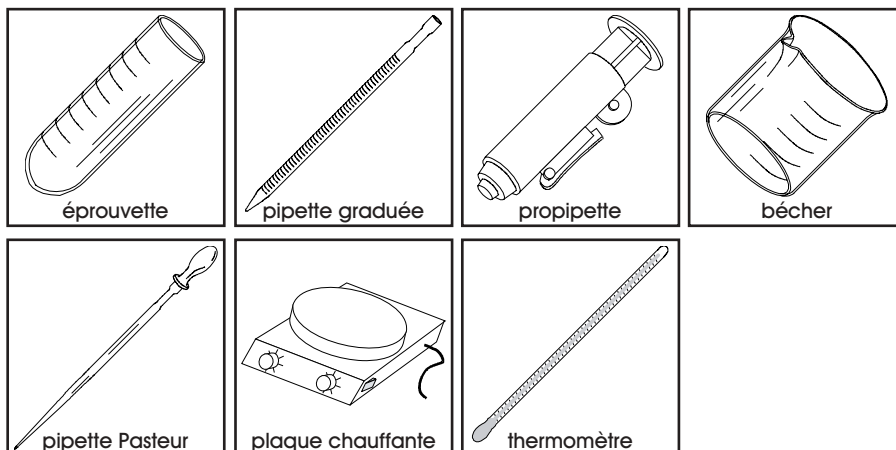


## BUTS

Effectuer une série de réactions impliquant une oxydation-réduction et conduisant à la formation d'un miroir à la surface d'un récipient en verre.

## MATERIEL

1 éprouvette ou 1 bouteille en verre, 1 pipette graduée de 5 ml, 1 propipette, 1 bécher de 250 ml, pipettes Pasteur, 1 plaque chauffante, 1 thermomètre.



## REACTIFS

Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$  0.5 M), hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$  1 M), ammoniac ( $\text{NH}_4\text{OH}$  25 %), formol ( $\text{H}_2\text{CO}$  36.5 %).

$\text{AgNO}_3$	$\text{NaOH}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{H}_2\text{CO}$
état .....solution 0.5 M	état .....solution 1 M	état .....solution 25 %	état .....solution 36.5 %
MM .....169.88 g/mol	MM .....40.00 g/mol	MM .....35.05 g/mol	MM .....30.03 g/mol
CH 3	CH 2	CH 2	CH F
récup M			

## RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précaution toutes les solutions, particulièrement l'hydroxyde de sodium et l'ammoniac. **Ne pas ingérer ou mettre en contact avec la peau.**

MANIPULATIONS  
ET DISCUSSION

1. Faire chauffer à 60 °C 100 ml d'eau dans un bécher placé sur une plaque chauffante (vérifier la température de l'eau avec un thermomètre).

2. Prélever 3 ml de solution de nitrate d'argent au moyen d'une pipette graduée munie d'une propipette.

Introduire cette solution dans une éprouvette parfaitement propre.



Au moyen d'une pipette Pasteur, ajouter 2 gouttes de solution d'hydroxyde de sodium. Observer la transformation qui prend place.

? 1. Décrire les observations et écrire l'équation équilibrée de la réaction de précipitation entre le nitrate d'argent et l'hydroxyde de sodium.

3. Ajouter par portions de 2-3 gouttes la solution d'ammoniaque dans l'éprouvette, au moyen d'une pipette Pasteur, en agitant suffisamment entre chaque adjonction, jusqu'à dissolution complète du précipité formé à l'étape précédente (une dizaine de gouttes devraient suffire).

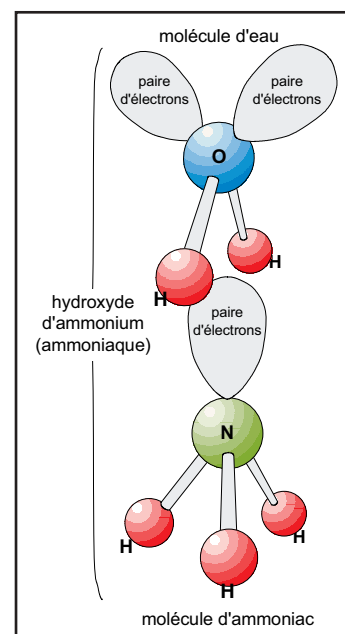
Placer l'éprouvette dans le béccher d'eau à 60 °C durant 1 minute, puis couper la plaque chauffante.

♦ L'**ammoniaque** concentré  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ou hydroxyde d'ammonium, est en fait une solution d'**ammoniac** gazeux  $\text{NH}_3$  dissous dans l'eau. La molécule  $\text{NH}_3$  possède une paire d'électrons libres, localisée sur l'atome d'azote (voir le schéma ci-contre).

Cette paire d'électrons a fortement tendance à attirer les espèces pauvres en électrons.

♦ C'est notamment le cas avec les molécules d'eau, pour lesquelles les atomes d'hydrogène ont partiellement cédé leur électron à l'atome d'oxygène (dans  $\text{H}_2\text{O}$ , les liaisons sont du type  $(\text{H}^{\delta+})-(\text{O}^{\delta-})-(\text{H})$ ).

Dans une solution d'ammoniaque, on observe par conséquent des entités  $\text{NH}_4\text{OH}$ , c'est-à-dire  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .



♦ Les entités de ce type sont appelées des **complexes**. Dans les complexes, il n'y a pas à proprement parler de liaison entre les composés, mais plutôt une mise en commun des électrons entre le composé donneur (le **complexant**, ou **ligand**) et le composé accepteur.

♦ La mise en commun peut être plus ou moins forte (le complexe peut être plus ou moins stable) selon les caractéristiques des composés mis en jeu. Dans le cas de l'ammoniaque,  $\text{H}_2\text{O}$  n'est pas fortement "lié" à  $\text{NH}_3$ .

? 2. Considérant que deux molécules de  $\text{NH}_3$  complexent l'argent, proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par l'ammoniaque.

4. Ajouter lentement et sans agiter 10 gouttes de la solution de formol dans l'éprouvette, puis agiter doucement pour homogénéiser.

Après refroidissement de l'éprouvette, vider son contenu dans un récipient *ad hoc*.

Laver la paroi intérieure de l'éprouvette sous un faible courant d'eau déminéralisée (un fort débit est susceptible d'endommager le film d'argent déposé sur la paroi de verre).

♦ Le formol désigne une solution aqueuse de formaldéhyde; le formol est un puissant antiseptique, utilisé en vapeurs dans les chambres de stérilisation ou en solution pour préparer et conserver les échantillons anatomiques.

♦ La formaldéhyde  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  est une aldéhyde simple possédant des propriétés réductrices en milieu basique.

Lors de la réduction d'un composé, la formaldéhyde est oxydée, par perte d'électrons, en acide formique HCOOH et en eau.

L'acide formique produit lors de la réaction d'oxydo-réduction est un liquide incolore et corrosif. On retrouve ce composé dans l'organisme de nombreuses espèces de fourmis (dont elles se servent pour leur défense et comme moyen offensif), ainsi que dans les orties et certains fluides biologiques, dont le sang.

? 3. Sachant que la formaldéhyde  $H_2CO$  réagit avec l'ion  $Ag(NH_3)_2^+$  en présence d'ions  $OH^-$  (milieu basique), proposer et équilibrer la réaction d'oxydo-réduction conduisant à la formation d'un miroir d'argent métallique, d'acide formique, d'eau et d'ammoniac.

Mentionner les nombres d'oxydation de l'argent et du carbone dans les réactifs et produits de la réaction.

Indiquer les espèces réductrice et oxydante.

#### RECUPERATION ET NETTOYAGE

Récupérer le contenu de l'éprouvette dans le récipient de déchets **M (métaux lourds)** ou, dans la mesure du possible, dans un récipient de récupération sélective de l'argent.

Récupérer les pipettes Pasteur utilisées dans la poubelle pour verre usagé.

## PREPARATION

**Expérience individuelle.**

Les volumes mentionnés ci-dessous s'appliquent à l'utilisation d'une éprouvette pour former le miroir d'argent. Si une bouteille en verre de 3 dl est utilisée, il est nécessaire de multiplier tous les volumes en conséquence.

**1. Solution de nitrate d'argent 0.5 M:**

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 40 étudiants), peser environ 8.5 g  $\text{AgNO}_3$  (qualité *purum* ou inférieure), dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

Conserver la solution au frigo et à l'abri de la lumière (lors de son utilisation, masquer le flacon avec du papier aluminium).

Le coût de  $\text{AgNO}_3$  étant particulièrement élevé, il est impératif de mettre à disposition des étudiants un volume minimal de solution de travail.

**2. Solution d'hydroxyde de sodium 1 M:**

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 100 étudiants), peser environ 4 g  $\text{NaOH}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

**3. Solution d'ammoniaque 25 %:**

Utiliser tel quel le  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentré (25 %).

**4. Solution de formol 36.5 %:**

Utiliser tel quel le  $\text{H}_2\text{CO}$  concentré (36.5 %).

**5. Matériel nécessaire pour 1 étudiant:**

1 éprouvette courte ou 1 bouteille en verre (3 dl) parfaitement propre

1 pipette graduée de 5 ml

1 propipette

1 bécher de 250 ml

2-3 pipettes Pasteur avec tétine

1 plaque chauffante

1 thermomètre

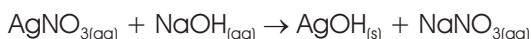
**6. Durée de l'expérience:**

Environ 30 min de manipulations.

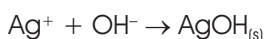
## DISCUSSION

**? 1. Décrire les observations et établir l'équation complète de la réaction de précipitation entre le nitrate d'argent et l'hydroxyde de sodium.**

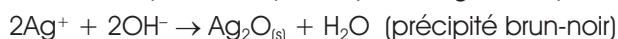
L'ajout de  $\text{NaOH}$  conduit à la formation d'un précipité brun-noir. En toute logique, la réaction de précipitation serait donnée par:



ou, en considérant les espèces ionique présentes en solution:



Il s'avère cependant que l'oxyde d'argent est préférentiellement formé:

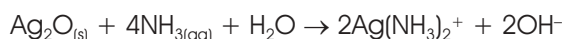


C'est ce précipité qui noircit les pièces en argenterie; en présence d'un fort excès d'ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$  peut former  $\text{AgOH}_{(\text{s})}$  ainsi que  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  soluble.

**? 2. Considérant que deux molécules de  $\text{NH}_3$  complexent l'argent, proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par l'ammoniaque.**

En toute logique, l'ajout d'ammoniaque, basique, devrait contribuer à favoriser la formation de  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$  et de  $\text{AgOH}_{(\text{s})}$ . Cependant, il s'agit ici d'une réac-

tion de complexation conduisant à la dissolution du précipité:



ou, en considérant que  $\text{NH}_3$  en solution aqueuse est hydraté ( $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}$ ):



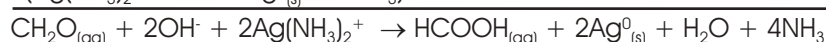
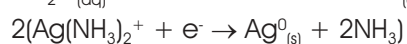
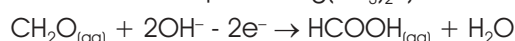
Le nettoyage de l'argenterie noircie, au moyen d'une solution ammoniacale, permet de lui rendre son éclat par dissolution de l'oxyde selon l'équation ci-dessus.

? 3. Sachant que la formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$  réagit avec l'ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  en présence d'ions  $\text{OH}^-$  (milieu basique), proposer et équilibrer la réaction d'oxydo-réduction conduisant à la formation d'un miroir d'argent métallique, d'acide formique, d'eau et d'ammoniac.

Mentionner les nombres d'oxydation de l'argent et du carbone dans les réactifs et produits de la réaction.

Indiquer les espèces réductrice et oxydante.

La formaldéhyde s'oxyde en acide formique en réduisant l'ion  $\text{Ag}^+$  (présent sous forme complexée  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ) selon la réaction d'oxydation-réduction:



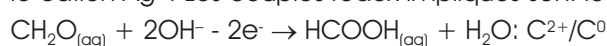
Pour équilibrer la réaction, il est nécessaire de déterminer le nombre d'électrons perdus par la formaldéhyde lors de son oxydation:

Dans  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{HCOOH}$ , l'oxygène et l'hydrogène ont les nombres d'oxydation (-II), respectivement (+I); on en déduit que le carbone a le nombre d'oxydation (0) dans  $\text{CH}_2\text{O}$  et (+II) dans  $\text{HCOOH}$ , et que l'atome de carbone dans la formaldéhyde perd 2 électrons lors de son oxydation.

Pour atteindre le bilan des électrons échangés, la réaction requiert 2  $\text{Ag}^+$ ; on en déduit que 2  $\text{OH}^-$  sont nécessaires et 1  $\text{H}_2\text{O}$  est produit.

Lors de la réaction, l'argent passe du nombre d'oxydation (+I) au nombre d'oxydation (0).

L'espèce réductrice est la formaldéhyde, tandis que l'espèce oxydante est le cation  $\text{Ag}^+$ . Les couples redox impliqués sont les suivants:



La formation du miroir est envisageable avec d'autres substances réductrices, notamment avec le glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , qui s'oxyde en dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_{2(g)}$  (gain de 4 électrons par atome de carbone).