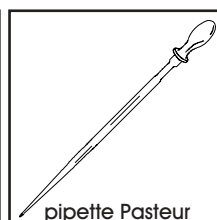
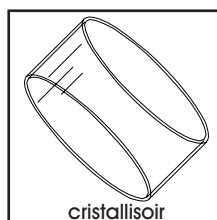
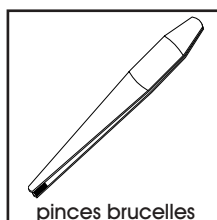
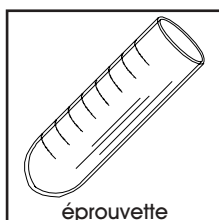


BUTS

Effectuer une gravure à l'eau-forte pour mettre en évidence le comportement du cuivre dans les processus d'oxydation-réduction.


MATERIEL

1 éprouvette, 1 pointe métallique, 1 paire de pinces brucelles en plastique, 1 cristallisoir, pipettes Pasteur, gants à usage unique.



REACTIFS

Acide nitrique (HNO_3 32 %), plaque de cuivre (Cu).

HNO_3	Cu
étatsolution 32 %	étatsolide
MM63.01 g/mol	MM63.55 g/mol
	
CH 2	CH F récup S

RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précaution et exclusivement sous chapele la solution d'acide nitrique: **Ne pas ingérer, ne pas inhaler les fumées, ou mettre en contact avec la peau.**

MANIPULATIONS
ET DISCUSSION

A. OXYDATION DU CUIVRE PAR L'ACIDE NITRIQUE

1. Introduire un petit morceau de cuivre dans une éprouvette.

Sous chapele exclusivement, et en portant des gants et des lunettes de sécurité, ajouter environ 2 mL d'acide nitrique dans l'éprouvette, au moyen d'une pipette Pasteur.

? 1. Décrire les observations (modification de couleur, gaz émis, variation de la température).

◆ Un composé qui perd des électrons est appelé réducteur; inversément, un composé qui gagne des électrons est appelé oxydant:

Oxydation: $\text{A}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{A}^{2+}$ (**A⁰ est réducteur**, il perd 2 électrons)

Réduction: $\text{B}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{B}^{2-}$ (**B⁰ est oxydant**, il gagne 2 électrons)

◆ La perte d'électrons par le réducteur ne peut avoir lieu sans gain d'électrons par l'oxydant, car les électrons ne peuvent exister sous forme libre.

La réaction globale de transfert d'électrons d'un composé à l'autre est une **oxydo-réduction**; elle est équilibrée par rapport au nombre d'électrons échangés:



Il s'avère couramment nécessaire, pour équilibrer parfaitement une réaction d'oxydo-réduction, d'ajouter des molécules d'eau H_2O ou des protons H^+ parmi les termes de gauche ou de droite de l'équation.

- ◆ En cédant des électrons, le réducteur contribue à réduire la charge portée par l'oxydant (B^{2-} a une charge nette réduite par rapport à B^0). Inversément, l'oxydant, en captant des électrons, contribue à accroître la charge portée par le réducteur (A^{2+} a une charge nette plus élevée que A^0). Pour mémoire:

le réducteur réduit son partenaire et s'oxyde (A^0 s'oxyde et réduit B^0),
l'oxydant oxyde son partenaire et se réduit (B^0 se réduit et oxyde A^0).

- ◆ La famille constituée d'un composé avant et après gain d'électrons (réduction) est appelée **couple redox**; par exemple:



Cette notation est aussi adoptée pour un composé avant et après perte d'électrons (oxydation). Dans ce cas, et par convention, **la réaction d'oxydation est inversée et notée dans le sens de la réduction**; par exemple:



- ? 2. Equilibrer la réaction d'oxydation-réduction prenant place entre le cuivre Cu et l'acide nitrique HNO_3 , sachant que les substances produites sont le monoxyde d'azote NO , le nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$ et l'eau H_2O .

- ? 3. Indiquer, pour cette réaction, l'oxydant et le réducteur.

Mentionner d'autre part les deux couples redox en présence.

- ◆ Le monoxyde d'azote gazeux NO est incolore, mais il s'oxyde rapidement en présence d'oxygène O_2 , pour former le dioxyde d'azote gazeux NO_2 , particulièrement toxique et de couleur brun-rougeâtre.

- ? 4. Etablir l'équation équilibrée de la réaction d'oxydo-réduction entre le monoxyde d'azote NO et l'oxygène O_2 produisant le dioxyde d'azote NO_2 .

B. GRAVURE A L'EAU-FORTE

- ? Le terme générique "eau-forte" regroupe différentes techniques de gravure où le trait est obtenu grâce à la morsure d'un acide sur une plaque de métal.

- ◆ Dans la technique du "verniss mou", le graveur dessine sur un papier appliqué sur une plaque enduite d'un vernis gras.

Le vernis se colle au papier à l'endroit des traits et le métal se trouve dénudé lorsqu'on soulève le papier.

Après morsure à l'acide, la planche produit à l'impression un trait doux et sensible.



Musée provincial Félicien Rops

◆ Dans la technique du “**vernis dur**”, le métal est recouvert d’un vernis dur et l’artiste dessine en grattant le vernis protecteur pour dénuder la plaque. Celle-ci est ensuite plongée dans un acide (généralement l’acide nitrique, *aqua fortis*, d’où le nom du procédé), qui attaque le métal aux endroits dévernés.

Dès que la profondeur de morsure est suffisante, on enlève le vernis avec un solvant. La plaque peut alors être encrée et imprimée (voir sur la page précédente la reproduction de L’Olivierade de Félicien Rops, réalisée par gravure à l’eau-forte).

C’est cette technique qui est utilisée ci-dessous pour illustrer l’oxydation du cuivre métallique.

2. Graver soigneusement, à l’aide d’une pointe métallique, un dessin ou des initiales sur la plaquette de cuivre enduite de vernis protecteur (dans la mesure du possible, ne pas écailler le vernis).



3. **Sous chapelle exclusivement, et en portant des gants et des lunettes de sécurité**, placer la plaquette de cuivre dans un cristalliseur, face gravée vers le haut.

Au moyen d’une pipette Pasteur, recouvrir les parties gravées avec de l’acide nitrique.

Laisser agir pendant environ 3 minutes (la profondeur de la gravure est fonction du temps de réaction).

4. Lorsque la gravure est assez profonde, ou si le vernis commence à être attaqué par l’acide, retirer avec précaution la plaquette, à l’aide de pinces brucelles, puis la laver abondamment sous l’eau courante.

5. A l’aide d’un pinceau, dissoudre le vernis avec du dissolvant, puis rincer à nouveau la plaquette sous l’eau courante.

6. A l’aide de papier ménager, nettoyer la plaquette avec du Cigolin (nettoyant pour l’argenterie), puis rincer à nouveau sous l’eau courante.

RECUPERATION ET NETTOYAGE

Récupérer le morceau de cuivre et éventuellement la plaque de cuivre dans le récipient de déchets **S (substances solides)**.

Evacuer précautionneusement l’acide nitrique (éprouvette, cristalliseur) dans l’évier, sous fort courant d’eau.

Laver la verrerie utilisée à l’eau, puis la rincer à l’eau déminéralisée.

PREPARATION

Expérience individuelle.**1. Solution d'acide nitrique 32 %:**

Pour 1000 mL de solution (suffisant pour environ 30-50 étudiants), ajouter lentement environ 500 mL d'eau déminéralisée à environ 500 mL de HNO₃ concentré (65 %; 14.4 M) de qualité technique.

2. Cuivre:

Pour l'oxydation en éprouvette, découper des petits morceaux de cuivre (environ 5×5 mm²) dans une plaque de cuivre.

Pour la gravure à l'eau-forte, découper des feuilles de 5×5 cm² environ dans une plaque de cuivre d'épaisseur supérieure à 1 mm. Si la plaque est trop mince, l'attaque acide est susceptible de créer des trous.

Enduire ensuite les feuilles d'un vernis synthétique (p.ex. vernis anti-corrosion); il est conseillé de ne pas utiliser de vernis transparent, pour visualiser clairement le dessin en cours de gravure.

En cas d'oxydation de surface de la plaque de cuivre, la pré-laver rapidement dans une solution faiblement acidifiée (p. ex. HCl 1 M), puis la rincer à l'eau déminéralisée.

3. Matériel nécessaire pour 1 étudiant:

1 éprouvette
 1 porte-éprouvettes
 1 pointe métallique ou 1 clou
 1 paire de pinces brucelles **en plastique**
 1 cristalliseur
 1-2 pipettes Pasteur avec tétine
 1-2 paires de gants à usage unique
 papier ménage
 dissolvant pour vernis
 Cigolin (agent de nettoyage de l'argenterie)

4. Durée de l'expérience:

Environ 30 min de manipulations.

DISCUSSION

? 1. Décrire les observations (modification de couleur, gaz émis, variation de la température).

L'acide nitrique attaque le cuivre métallique et le dissout entièrement. La solution devient bleu-verdâtre et des émanations brun-rougeâtre épaisses sont produites.

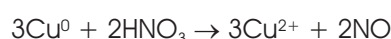
La température de la solution augmente, ce qui indique que la réaction est exothermique.

? 2. Equilibrer la réaction d'oxydation-réduction prenant place entre le cuivre Cu et l'acide nitrique HNO₃, sachant que les substances produites sont le monoxyde d'azote NO, le nitrate de cuivre Cu(NO₃)₂ et l'eau H₂O.

Pour équilibrer cette réaction, il faut considérer les réactions suivantes:



La réaction est équilibrée par rapport au nombre d'électrons échangés, selon:



Par ailleurs, des ions NO_3^- supplémentaires sont nécessaires pour former $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (responsable de la coloration bleu-verdâtre de la solution), tandis que des molécules d'eau sont produites.

La réaction globale équilibrée est ainsi donnée par:

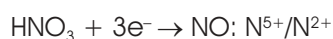


? 3. Indiquer, pour cette réaction, l'oxydant et le réducteur.

Mentionner d'autre part les deux couples redox en présence.

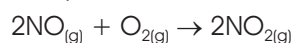
Le cuivre métallique est réducteur, puisqu'il s'oxyde en Cu^{2+} . Inversement, l'acide nitrique est oxydant, puisque l'azote qu'il contient se réduit.

Les couples redox, indiqués dans le sens de la réduction, sont les suivants:



? 4. Etablir l'équation équilibrée de la réaction d'oxydo-réduction entre le monoxyde d'azote NO et l'oxygène O_2 produisant le dioxyde d'azote NO_2 .

Globalement, la réaction entre le monoxyde d'azote et l'oxygène est donnée par:



Formellement, la réaction procède cependant selon deux équilibres successifs:



La formation de dioxyde d'azote est d'autre part possible selon un chemin différent, impliquant un dimère N_2O_4 (incolore), puis la combinaison, par oxydo-réduction, avec l'oxygène, selon les équilibres successifs suivants:

