

L'oxygène est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre. La vie des animaux et des hommes en dépend de manière indispensable. L'utilisation industrielle de l'oxygène, récente, devient très importante. Les composés chimiques minéraux les plus importants en contiennent.

1. Généralités.

1.1. Propriétés physiques.

1.1.1. Isotopes.

Ils sont au nombre de trois principalement : ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,0374%), ^{18}O (0,2039%). Ces isotopes peuvent être séparés par distillation fractionnée de l'eau. Les isotopes rares sont d'une grande utilité en recherche organique par exemple : ^{17}O a un spin nucléaire non nul ($\frac{5}{2}$), ce qui permet de faire des déterminations de structure par RMN de ^{17}O . ^{18}O sert de marqueur dans l'étude de nombreux mécanismes réactionnels.

1.1.2. Variétés allotropiques, changements d'états.

Il existe deux variétés allotropiques possédant chacune les trois phases : O_2 (oxygène) et O_3 (ozone). Les températures de changement d'état sont les suivantes : pour O_2 , $t_f = -219^\circ\text{C}$, $t_e = -183^\circ\text{C}$; pour O_3 , $t_f = -193^\circ\text{C}$, $t_e = -112^\circ\text{C}$. L'oxygène liquide est bleu, l'ozone bleu-foncé.

1.1.3. Paramagnétisme.

Définition : la susceptibilité paramagnétique électronique se rencontre dans :

- les atomes, les molécules et les défauts cristallins (cf. § sur les métaux de cours) possédant un nombre impair d'électrons, car, dans ce cas, le spin total du système ne peut être nul. Citons, par exemple, les atomes libres de sodium ; NO gazeux ; le radical triphényléméthyle.
- les atomes et les ions libres dont une couche interne est incomplète : les éléments de transition, les terres rares, les actinides. Un grand nombre de ces ions (Mn^{2+} , Dy^{3+} , U^{4+}) sont paramagnétiques quand ils font partie d'un solide.
- quelques composés ayant un nombre pair d'électrons, dont O_2 et les radicaux organiques doubles (carbène à l'état de triplet).
- les métaux.

Ce paramagnétisme se traduit par l'apparition d'un moment magnétique de spin

électronique $M = G \cdot (1 + 2 \sum s)$ où $\sum s =$ somme des spins électroniques et G est le rapport gyromagnétique. Soumis à un champ magnétique variable, l'échantillon paramagnétique est soumis à la force $f = M \cdot \frac{\partial H}{\partial x}$. En utilisant un entrefer où $H = k(x)$, on obtient $f = M \cdot \frac{\partial k(x)}{\partial x}$.

Soit m la masse de l'échantillon. En appliquant le principe de la dynamique du point matériel à l'échantillon, on obtient : $my = mg - M \frac{\partial k(x)}{\partial x}$. L'équilibre ($y = 0$), est obtenu pour $\frac{\partial k(x)}{\partial x} = \frac{mg}{M}$. Connaissant $H = k(x)$, on en déduit le déplacement x de l'échantillon.

On préférera une fonction logarithmique pour H , ce qui donne $\frac{\partial k}{\partial x} = \frac{C}{x}$, soit $x = \frac{MC}{mg}$, donc une variation de x proportionnel à M .

1.1.4. Longueur de liaison.

$l = 0,121$ nm, proche d'une double liaison.

1.2. Industrie.

1.2.1. Abondance.

O est contenu à raison de 47% (en masse), dans la lithosphère ; 89% dans l'hydrosphère ; 21% en volume dans l'atmosphère.

1.2.2. Préparation industrielle.

On utilise la distillation fractionnée de l'air liquide. La température d'ébullition de N_2 est de 192°C . Il faudra donc une colonne comportant un nombre élevé de plateaux théoriques. L'opération est cependant très rentable, à cause des nombreuses utilisations industrielles de l'oxygène : comburant (fusées, aciéries,...), santé,...

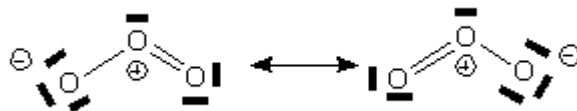
2. Structure de la molécule. (oxygène et ozone)

2.1 L'élément et la molécule

Nous avons étudié cette structure. On constate en étudiant le diagramme des O.M., qu'il y a deux électrons non appariés distribués dans les 2 O.M. antiliantes, d'où le paramagnétisme. La différence faible entre les niveaux p et p^* explique la couleur bleue de l'oxygène (transition $p \rightarrow p^*$). On retrouve l'indice de liaison égal à 2.

2.2. L'ozone

Sa structure est la suivante: Cette molécule est diamagnétique (spin total nul). La liaison est intermédiaire entre une simple liaison et une double liaison. On peut également représenter la structure de l'ozone grâce aux formes mésomères suivantes



C'est un oxydant énergétique.

3. Réactivité de l'oxygène. Étude thermodynamique.

3.1. Ionisation de l'atome d'oxygène

Voici quelques valeurs d'enthalpies pour les diverses réactions d'ionisation :

- première ionisation de O	$O \longrightarrow O^+ + e^-$	$\Delta_{PI}H_m^0 = 1421 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- affinité électronique	$O + e^- \longrightarrow O^-$	$\Delta_{A1}H_m^0 = -146 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- affinité électronique	$O^- + e^- \longrightarrow O^{2-}$	$\Delta_{A2}H_m^0 = 856 \text{ kJ.mol}^{-1}$
enthalpie de dissociation :	$O_2 \longrightarrow 2 O$	$\Delta_d H_m^0 = 495 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On en déduit l'enthalpie de formation des anions :

$$\Delta_f H_m^0(O^-) = 102 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f H_m^0(O^{2-}) = 958 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Apparemment donc, l'oxygène ionique devrait se trouver sous la forme O^- . Or ce n'est pas le cas. Il faut donc étudier les structures qui comprennent l'anion O^{2-} pour comprendre le phénomène.

3.2. Stabilité de l'ozone.

Celui-ci se synthétise lors de la réaction : $O + O_2 \rightarrow O_3$ $\Delta_f H = -212 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Donc l'enthalpie de formation de l'ozone vaut : $\Delta_f H(O_3) = +36 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.3. Électronégativité.

On résume grossièrement la tendance de l'oxygène à capter des électrons dans le concept d'électronégativité : elle est élevée pour O (3,5 dans l'échelle de Pauling).

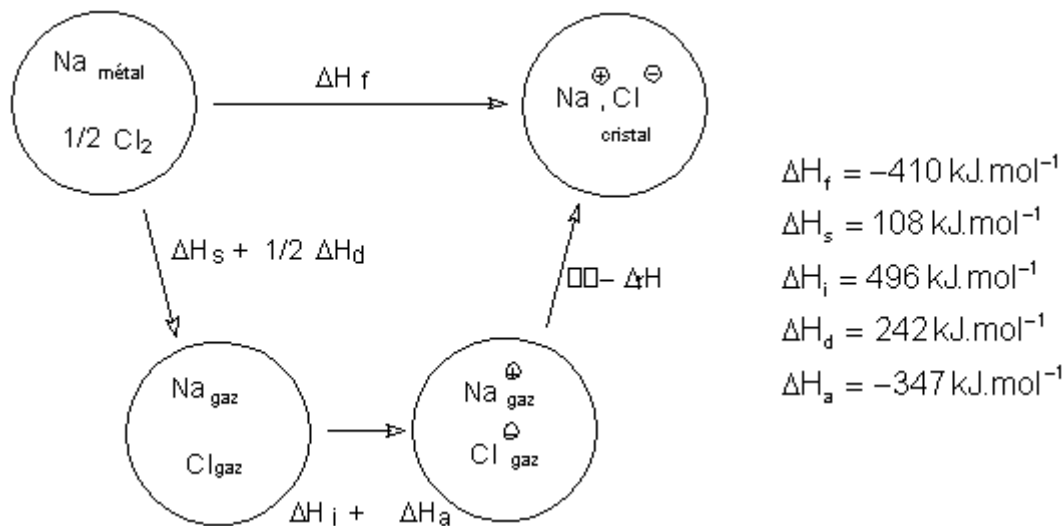
C'est pourquoi l'oxygène donne-t-il des composés avec tous les éléments (sauf He, Ne, A). Ce sont les oxydes.

4. Les oxydes.

4.1. Énergie réticulaire

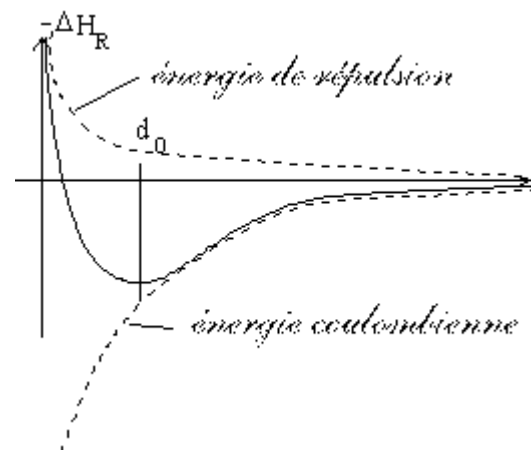
L'énergie de formation d'un cristal à partir des éléments simples, peut être décrite par un cycle dit de "BORN - HABER". Les étapes de ce cycle thermodynamique sont les suivantes (l'exemple utilisé est celui de NaCl) : (voir page suivante).

On constate que la somme des 4 premiers termes est positive (= 378 kJ.mol⁻¹). Elle correspond à la réaction $\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Le dernier terme (ΔH_R) correspond à l'attraction des ions positifs et négatifs les uns sur les autres C'est l'énergie de réseau ou énergie réticulaire.



En admettant que l'on travaille sur une mole de NaCl, on aura N_c ions Na⁺ et N_c ions Cl⁻. Born a montré que l'énergie réticulaire variait de la manière suivante, en fonction de la distance interatomique, et de Z, la charge mutuelle des ions :

$$\Delta H_R = -N \left[-\frac{AZ^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{B}{d^n} \right]$$



On y trouve deux termes : le terme d'énergie potentielle coulombienne (le premier), et le terme de répulsion à courte distance La variation de cette somme en fonction de la distance interatomique d est représentée sur le graphique ci-dessous :

On constate un minimum d'énergie (stabilité du cristal maximale) pour une distance d_0 appelée distance d'équilibre.

$$\text{Pour } d = d_0, \frac{\partial(\Delta H_R)}{\partial d} = 0$$

$$\text{ce qui donne } \frac{AZ^2e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0^2} - \frac{nB}{d_0^{n+1}} = 0$$

$$\text{donc } B = \frac{AZ^2e^2 d_0^{n+1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

$$\text{On obtient donc : } \Delta H_R = \frac{NAZ^2e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

n peut être déterminé expérimentalement par mesure de la compressibilité des cristaux. ($n = 9,1$ pour NaCl)

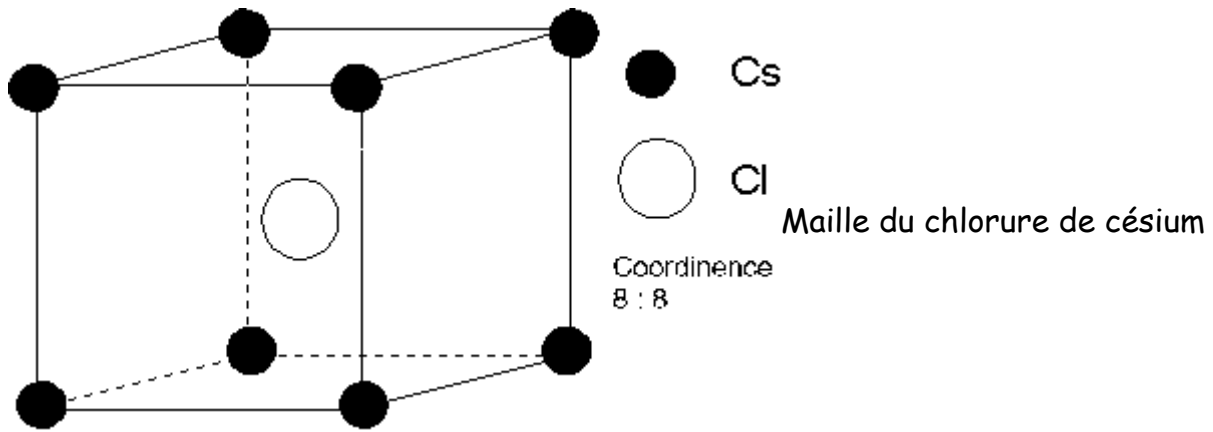
La constante A dépend de la structure du cristal, de sa géométrie. On l'obtient en sommant sur tout le cristal, pour un seul ion, les interactions coulombiennes répulsives et attractives qu'il subit. Cette somme est toujours convergente. On obtient un résultat approché en faisant le calcul du potentiel coulombien sur les 4 plus proches voisins.

Voici quelques valeurs :

Structure	A	
NaCl	1,748	cubique à faces centrées
CsCl	1,763	cubique centré
ZnS	1,638	blende
CaF ₂	5,039	fluorine

4.2. Géométrie des édifices ioniques vrais

4.2.1. Structure cubique centrée CsCl.



Dans la maille représentée, il y a un ion Cs^+ et un ion Cl^- pour que l'anion et le cation soient en contact, nous devons avoir : $2(r^+ + r^-) = a\sqrt{3}$ d'autre part, l'arête du cube ne peut être que supérieure ou égale à deux fois le rayon $e \text{Cl}^-$: donc $2r^- \leq a$. Nous en déduisons le rapport $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$. Dans ce type de structure, $0,732 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 1$, car r^+ , ne peut être supérieur à r^-

Exemples :

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	
r^+ (nm)	0,133	0,181	0,196	0,219	
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
r^-	0,068	0,098	0,133	0,148	0,167

pour CsCl , le rapport $\frac{r^+}{r^-}$ vaut 0,92, pour CsBr et CsI , il vaut respectivement 0,85 et 0,76.

Calcul de la compacité

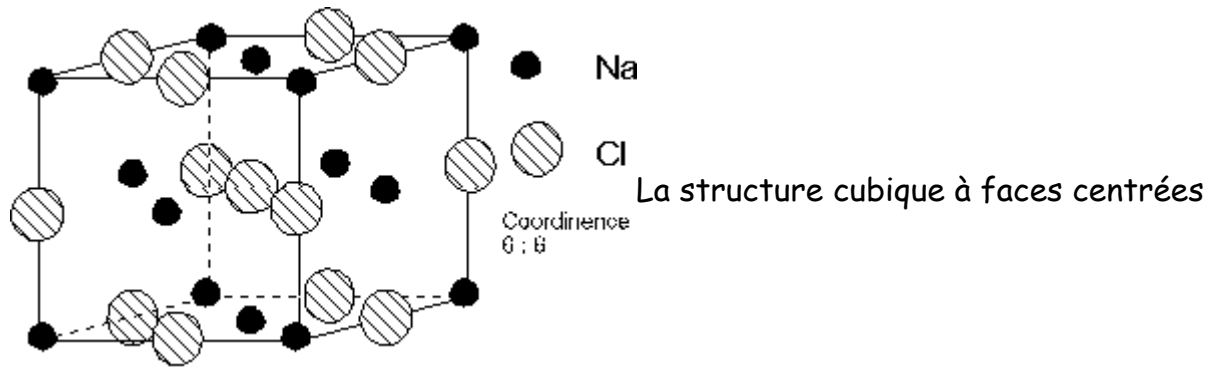
Elle est égale au rapport du volume occupé dans la maille par les ions appartenant en propre à la maille sur celui de la maille. Dans CsCl , il y a un ion positif et un ion négatif.

Donc $V_s = \frac{4}{3}\pi[(r^+)^3 + (r^-)^3]$ et, puisque $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r^+ + r^-)$, $V_m = \frac{8}{3\sqrt{3}}(r^+ + r^-)^3$. La compacité C est donc égale à :

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \frac{[(r^+)^3 + (r^-)^3]}{(r^+ + r^-)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \frac{[(r^+/r^-)^3 + 1]}{(r^+/r^- + 1)^3}$$

Par exemple, pour CsBr , $C = 0,694$

4.2.2. Structure cubique à faces centrées.



Dans la maille représentée, il y a 4 ions Na^+ et 4 ions Cl^- . Pour que l'anion et le cation soient en contact, nous devons avoir : $2(r^+ + r^-) = a$. Les ions Cl^- ne peuvent être en contact que sur la diagonale d'une face. Donc $a\sqrt{2} \geq 4r^-$. En faisant le rapport, on obtient : $r^+/r^- \geq \sqrt{2} - 1$.

La structure cubique à faces centrées se retrouvera donc surtout lorsque la condition suivante est réalisée : $0,414 \leq r^+/r^- \leq 0,732$. Par exemple : pour NaCl , $r^+/r^- = 0,54$; pour CaO , $r^+/r^- = 0,714$; pour MnO , $r^+/r^- = 0,479$. Cependant, KF a la structure cfc, alors que $r^+/r^- = 1$.

Calcul de la compacité

Il y a 4 ions positifs et 4 ions négatifs par maille. Donc :

$$V_s = \frac{16}{3} \pi [(r^+)^3 + (r^-)^3], \text{ et } a = 2(r^+ + r^-)$$

soit $V_m = 8(r^+ + r^-)^3$, ce qui donne pour C :

$$C = \frac{2\pi [(r^+)^3 + (r^-)^3]}{3 (r^+ + r^-)^3} = \frac{2\pi [(r^+/r^-)^3 + 1]}{3 (r^+/r^- + 1)^3}$$

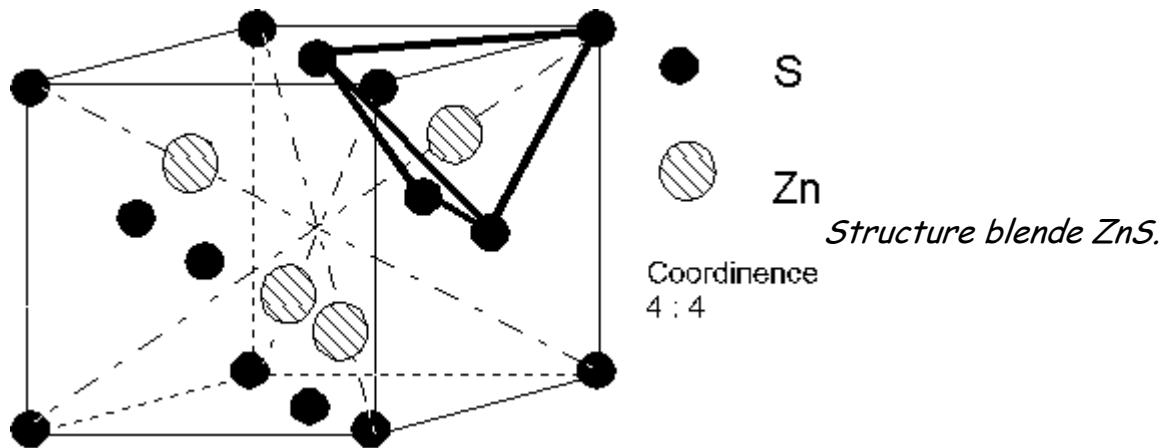
Pour MnO par exemple, où $r^+/r^- = 0,479$, $C = 0,719$

4.2.3. Structure fluorine.

C'est une structure CsCl dans laquelle il manque un centre sur deux. De même qu'en 4.2.1., $0,732 \leq r^+/r^- \leq 1$. Les oxydes alcalins ont une structure antifluorine.

4.3. Structures à caractère ionique prépondérant.

4.3.1. Structure blende ZnS.



ZnS existe aussi sous la forme würtzite (voir 4.3.2.)

Dans le cas de la blende, il y a une structure cubique à faces centrées pour les ions sulfure, et décalée du quart de la diagonale de la maille pour les ions zinc (dans la moitié des sites tétraédriques) : Donc $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

Et comme pour NaCl, les anions se touchent sur la diagonale des faces. Donc $4r^- \leq a\sqrt{2}$, soit $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$. Ce rapport doit donc être compris entre 0,225 et 0,414 pour que cette structure existe. Ainsi, pour BeO, $\frac{r^+}{r^-} = 0,230$

Le calcul de la compacité donne :

$$V_a = \frac{16}{3} \pi [(r^+)^3 + (r^-)^3] \text{ avec } r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}, \Rightarrow V_m = \frac{64(r^+ + r^-)^3}{3\sqrt{3}} \text{ et } C = \frac{\pi\sqrt{3}}{4} \times \frac{\left(\frac{r^+}{r^-}\right)^3 + 1}{\left(\frac{r^+}{r^-} + 1\right)^3}$$

Par exemple, pour BeO, $C = 0,748$

4.3.2. Structure würtzite (ZnS).

retrouve donc la même condition sur le rapport des rayons que pour la blende :

$$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,414 \text{ . Par exemple, pour ZnO, } \frac{r^+}{r^-} = 0,400$$

Calcul de la compacité.

Le point A appartient à 12 prismes à base triangulaire. Un prisme sur deux contient un atome de zinc. Il y a donc $\frac{1}{2} + \frac{6}{12} = 1$ atome de zinc en propre à la maille. On trouve de même 1 atome de soufre en propre à la maille. Le volume de ces atomes vaut :

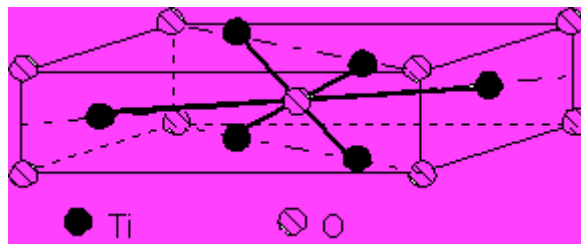
$$V_a = \frac{4\pi}{3} [(r^+)^3 + (r^-)^3] \text{ . Le volume de la maille vaut } h \times S_{\text{base}} \text{ . Soit } \frac{ha^2\sqrt{3}}{4} \text{ . Ou encore}$$

$$V_m = \frac{a^3\sqrt{2}}{2} \text{ et, en tenant compte de } r^+ + r^- = a\sqrt{\frac{3}{8}} \text{ , } V_m = \frac{16}{3\sqrt{3}} (r^+ + r^-)^3 \text{ Nous en}$$

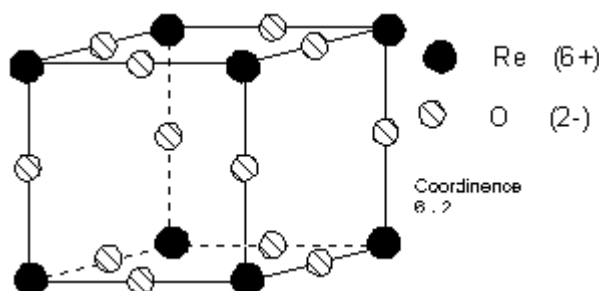
$$\text{déduisons } C = \frac{\pi\sqrt{3}}{4} \times \frac{\left[\left(\frac{r^+}{r^-}\right)^3 + 1\right]}{\left(\frac{r^+}{r^-} + 1\right)^3} \text{ . Pour ZnO, nous trouvons } C = 0,53.$$

4.3.3. Structure rutile TiO_2 , SnO_2 .

Les atomes métalliques sont disposés au sommet d'un parallélépipède rectangle, ainsi qu'en son centre ; les atomes d'oxygène sont disposés au sommet d'un octaèdre régulier centré sur l'atome central, et la distance Ti-O y vaut le tiers de la diagonale du rectangle :



4.3.4. Structure Trioxyde de Rhénium ReO_3

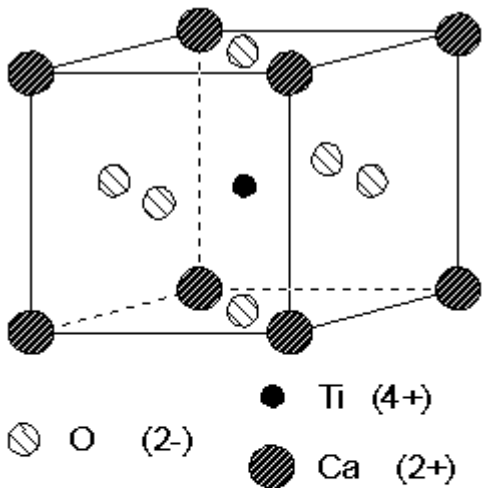


4.3.5. Structures lamellaires.

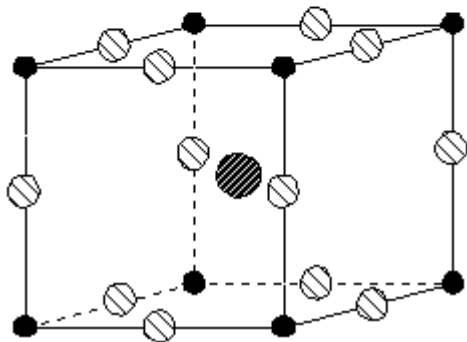
Ici les coordinences sont faibles (4 ou 2), la liaison est donc plus localisée, donc plus covalente. Ce sont des lamelles constituées par un empilement de deux couches de cations entourant une couche double d'anions.

4.4. Structures polyioniques.

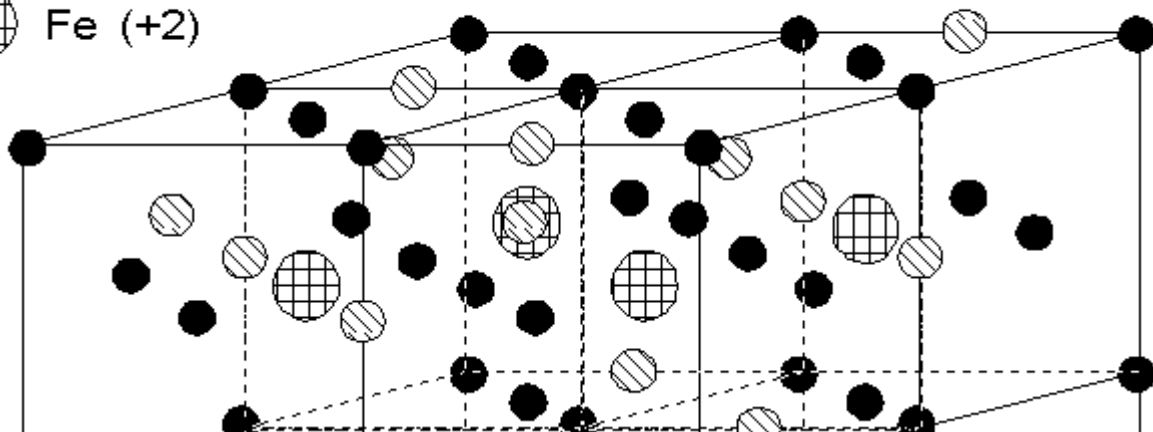
4.4.1. Perowskites



Ils possèdent la formule ABC_3 ($CaTiO_3$ par exemple), avec un cation divalent, un cation tétravalent et un anion divalent, ou bien, comme dans $KMgF_3$, les valences moitié : Les gros cations (Ca^{2+}), forment une structure cubique simple, les anions occupant les faces de ce cube, et le petit cation au centre. Si l'on place les petits cations aux sommets d'un cube, on obtient la deuxième figure qui montre bien la correspondance avec ReO_3 . La structure a un caractère covalent marqué.



4.4.2. Spinelles.



Ceux-ci par conti sont parf ioniq de form AB_2O_4 , soit

A²⁺,

L'oxygène occupe les sommets d'une maille cubique à faces centrées ; dans un spinelle *direct*, le premier cation (A) occupe $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques, les deux autres cations (B) la moitié des sites octaédriques.

Dans un spinelle *inverse*, le cation A et un des cations B occupent la moitié des sites octaédriques, le dernier cation B occupant $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques.

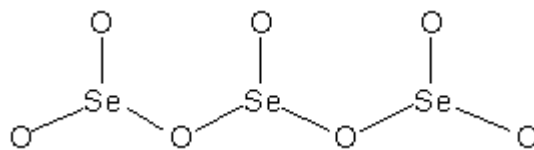
Les spinelles 4-2 sont tous inverses, par exemple TiZn_2O_4 ou mieux $\text{Zn}(\text{ZnTi})\text{O}_4$.

Les "aluminates", "cobaltates", etc.... sont directs : MgAl_2O_4 , $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Co}^{\text{III}})_2\text{O}_4$.

La magnétite $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ est un spinelle inverse :

4.5. Oxydes covalents polymérisés.

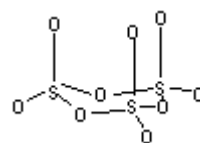
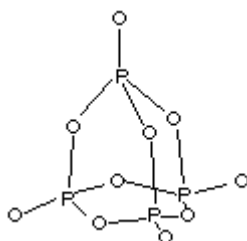
Ce sont essentiellement les silicates et la silice, ainsi que le dioxyde de sélénium SeO_2 , qui est formé d'une chaîne linéaire.



4.6. Oxydes covalents non polymérisés.

Ces oxydes possèdent tous de basses températures d'ébullition (masse molaire faible) et, dans le cas des métaux de transition, n'apparaissent que pour les degrés d'oxydation élevés. Voici quelques exemples :

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$, dont les structures sont bien connues. Il existe quelques oxydes radicalaires stables : $\text{NO}_2, \text{ClO}_3$ (pyramidal). Les oxydes de phosphore et de soufre sont des tétramères ou des trimères.



OsO_4 est formé d'un tétraèdre d'oxygènes entourant l'osmium. Sa température de fusion est donc basse : 41°C .

5. Stabilité thermique des oxydes. Diagramme d'Ellingham.

5.1. Enthalpie libre des réactions d'oxydation.

La définition de la variation d'enthalpie libre G est la suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Généralement, H et S dépendent de la température. Mais cette variation est minime au regard du terme $T \cdot S$ figurant dans l'expression précédente. Aussi Ellingham a-t-il proposé d'étudier la variation d'enthalpie libre de formation des oxydes (ainsi que celle des chlorures), en admettant que H et S sont indépendants de T . Ceci est d'autant plus vrai pour les enthalpies libres de formation ($\Delta_f G_T^0$) des oxydes solides. Cette approximation sera dénommée "Approximation d'Ellingham".

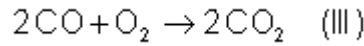
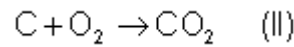
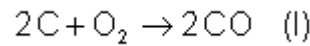
	$\Delta_f H_{298}^0$ kJ.mol ⁻¹	S_{298}^0 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
C (s)	/	5,68
O ₂ (g)	/	204,80
CO ₂ (g)	-393,13	213,43
CO (g)	-110,44	197,71
H ₂ (g)	/	130,46
H ₂ O (l)	-285,20	69,90
Ni (s)	/	29,9
NiO (s)	-239,7	38,0

Le diagramme correspondant, comportant les segments de droite $\Delta_f G = f(T)$ relatifs à la formation de ces oxydes consommant une mole d'oxygène, sera nommé "Diagramme d'Ellingham".

Traçons les droites correspondantes pour CO, CO₂, H₂O et NiO, grâce aux données suivantes :

On donne également l'enthalpie de fusion du Nickel à 1453 K : $\Delta_{\text{fus}} H_{1453}^0 = 17,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta_{\text{vap}} H_{373}^0 = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Déterminons tout d'abord l'équation de la droite $\Delta_r G = f(T)$ pour les réactions de synthèse de CO et de CO₂ :



$$\Delta_R H_{298}^0 (I) = 2 \Delta_f H_{298}^0 (CO) = -220,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_R H_{298}^0 (II) = \Delta_f H_{298}^0 (CO_2) = -393,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_R H_{298}^0 (III) &= 2 \Delta_f H_{298}^0 (CO_2) - 2 \Delta_f H_{298}^0 (CO) \\ &= -565,34 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_R S_{298}^0 (I) &= 2 S_{298}^0 (CO) - 2 S_{298}^0 (C) - S_{298}^0 (O_2) \\ &= 179,26 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_R S_{298}^0 (II) &= S_{298}^0 (CO_2) - S_{298}^0 (C) - S_{298}^0 (O_2) \\ &= 2,95 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_R S_{298}^0 (III) &= 2 S_{298}^0 (CO_2) - 2 S_{298}^0 (CO) - S_{298}^0 (O_2) \\ &= -173,36 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Voici donc les expressions $\Delta_r G = f(T)$:

$$\Delta_R G_T^0 (I) = -220440 - 179,26.T \text{ J.mol}^{-1}$$

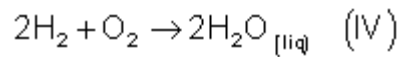
$$\Delta_R G_T^0 (II) = -393130 - 2,95.T \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_R G_T^0 (III) = -565340 + 173,36.T \text{ J.mol}^{-1}$$

On peut vérifier que ces 3 droites sont concourantes au point

$$\{T = 979,5 \text{ K} ; \Delta G = -396 \text{ kJ.mol}^{-1}\}$$

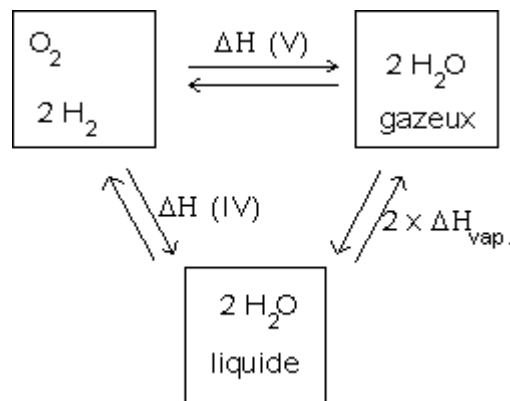
Exprimons maintenant la variation de l'enthalpie libre de formation de l'eau liquide :



$$\Delta_{\text{R}}H_{298}^0 (\text{IV}) = 2 \Delta_{\text{f}}H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = -570,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}S_{298}^0 (\text{IV}) &= 2 S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) - 2 S_{298}^0 (\text{H}_2) - S_{298}^0 (\text{O}_2) \\ &= -325,92 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

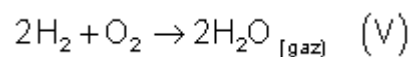
$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{T} \leq 373}^0 (\text{IV}) = -570400 + 325,92.T \text{ J.mol}^{-1}$$



Cette expression est valable de 273 K à 373 K. Au delà, la variation d'entropie de la réaction est différente, car l'eau est vaporisée.

Établissons à 373 K un cycle thermodynamique permettant d'exprimer l'expression des fonctions d'état envisagées ici (ce diagramme est valable pour H, S et G) :

Donc, pour la réaction :



comme nous travaillons dans l'approximation d'Ellingham,

$$\Delta_{\text{R}}H_{373}^0 (\text{IV}) = \Delta_{\text{R}}H_{298}^0 (\text{IV}) \text{ et donc :}$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{373}^0 (\text{V}) = \Delta_{\text{R}}H_{373}^0 (\text{IV}) + 2 \times \Delta_{\text{fus}}H_{373}^0 (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{373}^0 (\text{V}) = -570400 + 2 \times 44000 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{T} \geq 373}^0 (\text{V}) = -482400 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La variation d'entropie molaire de cette réaction doit rester constante au dessus de 373 K, et donc $\Delta_{\text{R}}S_{\text{T}}^0 (\text{V}) = \Delta_{\text{R}}S_{373}^0 (\text{V})$.

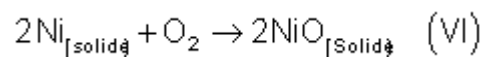
$$\text{Or } \Delta_R S_{373}^0(V) = \Delta_R S_{373}^0(IV) + 2 \times \Delta_{\text{vap}} S_{373}^0(\text{H}_2\text{O}) \text{ avec } \Delta_{\text{vap}} S_{373}^0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{373}^0(\text{H}_2\text{O})}{373}, \text{ soit :}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S_{373}^0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{44000}{373} = 118 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ Donc}$$

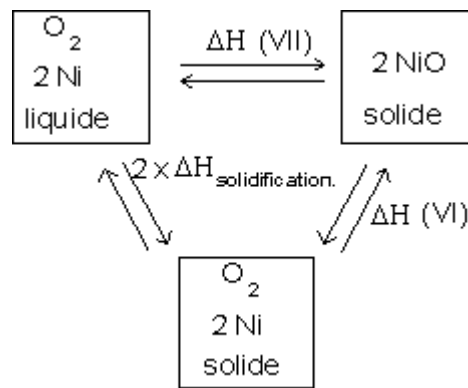
$$\Delta_R S_{T2373}^0(V) = -325,92 + 2 \times 118 = -89,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Et } \Delta_R G_{T2373}^0(V) = -482400 + 89,9.T \text{ J.mol}^{-1}$$

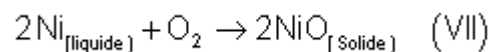
Terminons par les droites relatives à la formation de NiO :



Au dessous de 1453 K, on trouve $\Delta_R G_{T \leq 1453}^0 = -479400 + 188,8.T \text{ J.mol}^{-1}$



On peut établir un cycle thermodynamique semblable au précédent pour déterminer l'enthalpie libre de la réaction quand le nickel est liquide :



De la même manière que précédemment, on trouve :

$$\Delta_R H_{1453}^0(\text{VII}) = \Delta_R H_{1453}^0(\text{VI}) + 2 \times \Delta_{\text{solidification}} H_{1453}^0(\text{Ni})$$

ou encore :

$$\Delta_R H_{1453}^0(\text{VII}) = \Delta_R H_{1453}^0(\text{VI}) - 2 \times \Delta_{\text{fusion}} H_{1453}^0(\text{Ni})$$

Soit :

$$\Delta_R H_{1453}^0(\text{VII}) = -479400 - 2 \times 17600 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

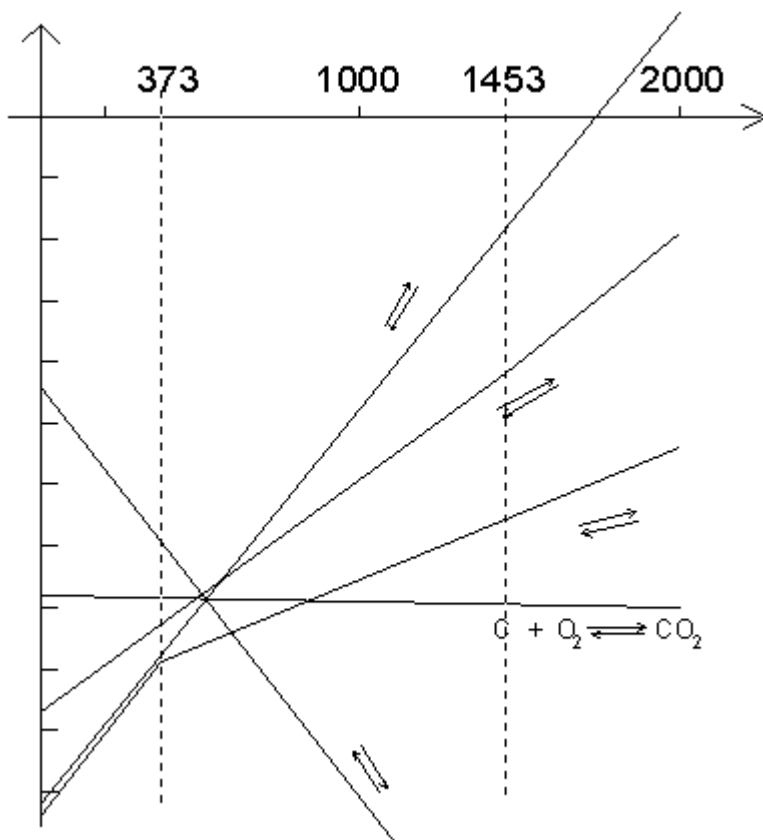
$$\Delta_R H_{T21453}^0(\text{VII}) = -514600 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

De même,

$$\begin{aligned}\Delta_R S_{T21453}^0(\text{VII}) &= -188,8 - 2 \times \frac{17600}{1453} \\ &= -213,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{Et } \Delta_R G_{T21453}^0(\text{VII}) = -514600 + 213,0.T \text{ J.mol}^{-1}$$

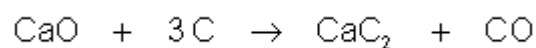
Il ne nous reste plus qu'à tracer le diagramme d'Ellingham pour ces oxydes, avant de tracer un diagramme plus complet.

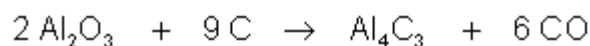


[Diagramme d'Ellingham complet \(!\)](#)

Les métaux, dont la droite représentative pour la formation des oxydes correspondants est au dessous de celle des oxydes qu'ils ont à réduire, pourront le faire, si l'on exclut l'inertie cinétique possible de la réaction.

Voici quelques exemples parmi les plus connus : l'aluminothermie, pour MnO , Fe_3O_4 ; la calcothermie pour MoO_3 ; la magnésiothermie pour U_3O_8 . L'utilisation du carbone à haute température est théoriquement la meilleure façon de réduire tous les oxydes. Or cela n'est vraiment mis en œuvre que dans la sidérurgie, car, la plupart du temps, il y a essentiellement formation de carbures, tels que les carbures de calcium et d'aluminium :





5.2. Étude de la stabilité des oxydes en fonction des données structurales et électroniques.

La première constatation est celle de la diminution générale de l'enthalpie de formation au fur et à mesure de la diminution du caractère ionique des oxydes : prenons l'exemple des oxydes de manganèse :

	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₇
$\Delta_f H$	-380	-318	-263	-105

$\Delta_f H$ est donné en kJ.mol^{-1} .

Le caractère covalent augmente de MnO à Mn₂O₇.

L'on peut ainsi voir que le caractère covalent augmente en passant des oxydes alcalino-terreux aux oxydes de métaux nobles :

MO	Enthalpie de formation	contribution ionique	contribution covalente	MO	Enthalpie de formation	contribution ionique	contribution covalente
CaO	-635	-635	0	FeO	-263	-190	-73
TiO	-518	-500	-18	CoO	-238	-150	-88
VO	-439	-400	-39	NiO	-234	-145	-89
MnO	-380	-320	-60	CuO	-146	-40	-106

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution de la stabilité des oxydes ioniques purs en fonction de la taille du cation.

cation	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
rayon ionique (nm)	0,100	0,116	0,136
enthalpie de formation	-635	-581	-552

On constate donc que CaO est le plus stable (structure NaCl), avec $r_+/r_- = 0,714$, donc inférieur à 0,732. Par contre, ce même rapport vaut 0,97 pour BaO (structure NaCl), donc dans une zone de stabilité plus faible.

En règle générale, les stabilités des oxydes ioniques d'une même colonne diminuent

avec l'augmentation de la taille du cation, donc en descendant dans la classification.

En ce qui concerne les oxydes peu ou pas ioniques, l'évolution de la stabilité est beaucoup plus aléatoire. On peut simplement dire que les éléments possédant des OA d d'énergie voisine des OA de valence auront des oxydes plus stables. Par exemple, les enthalpies de formation de N_2O_5 et de P_2O_5 sont respectivement égales à +80 et -310 $\text{kJ.mol}^{-1}_{O_2}$.

Enfin, tous les oxydes de degré d'oxydation élevé, qui ont pratiquement tous une structure covalente, sont de plus en plus stables au fur et à mesure que l'on descend dans une colonne. c'est tout simplement dû à l'augmentation de caractère ionique de la liaison :

	P_2O_5	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
enthalpie de formation	-310	-318	-380	-401

5.3. Étude de l'évolution des températures de changement d'état des oxydes.

Il faut distinguer entre les oxydes moléculaires ou polymérisés (qu'ils soient covalents, semi-ioniques ou ioniques). Les températures de changement d'état des oxydes covalents dépendent de leur masse molaire, et n'évoluent pas en rapport avec leur stabilité :

	CO_2	S_3O_9
$t_{\text{sublimation}}$	-79°C	45°C
enthalpie de formation ($\text{kJ.mol}^{-1}_{O_2}$)	-196	-142

Par contre, dans les structures polymérisées, la rupture des liaisons, favorisée par une stabilité faible de l'oxyde, entraîne un changement d'état. Aussi ces températures évoluent-elles alors de la même manière que la stabilité :

	CaO	V_2O_5
Tf	2600°C	650°C
	SrO	Nb_2O_5
Tf	2400°C	1500°C
	BaO	Ta_2O_5

Tf	1950°C	1900°C
----	--------	--------

[Diagramme donnant l'évolution des températures de fusion en fonction du numéro atomique dans chaque colonne de la classification](#)

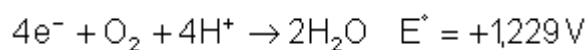
5.4. Peroxydes et superoxydes.

On remarque que l'action de l'oxygène sur les métaux alcalins donne Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 et CsO_2 principalement. En effet la stabilité des cristaux de type antifluorine est d'autant plus faible que la taille des cations est importante. C'est ainsi que les structures les plus stables sont celles où l'anion devient plus gros, où bien celles où la structure n'est plus antifluorine, mais semblable à NaCl . Ceci est obtenu en utilisant O_2^{2-} à la place de O^{2-} . L'anion étant plus gros, la structure de Na_2O_2 est plus stable que celle de Na_2O , toutes deux étant antifluorine. Pour KO_2 , l'anion est O_2^- , ce qui donne une structure de type "chlorure de sodium" plus compatible avec les tailles relatives de K^+ et de O_2^- .

6. L'oxygène et les oxydes en solution aqueuse.

6.1. Potentiels rédox.

La demi-réaction donnant lieu à la réduction de O_2 est la suivante :



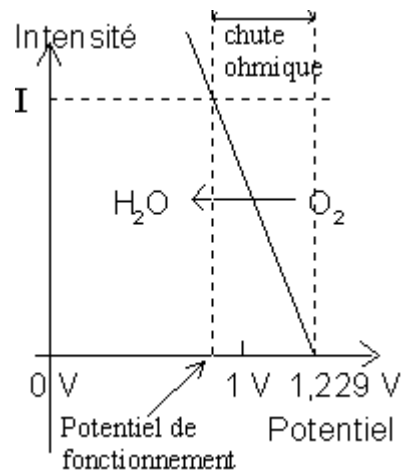
Théoriquement donc, O_2 est un bon oxydant. Mais au niveau d'une électrode métallique ou en carbone, la présence d'oxygène dans l'eau ne se traduira pas nécessairement par une attaque importante, car le métal peut absorber le gaz oxygène sans qu'il y ait réaction. Pour que celle-ci ait lieu, il faut que le potentiel de cette partie métallique permette de passer outre cette barrière supplémentaire, créée par le gaz adsorbé.

Par exemple, sur une électrode de fer, le potentiel normal de réduction de O_2 à intensité nulle est de 1,229 V. Si le fer n'adsorbait pas l'oxygène, l'existence d'une certaine résistance au passage des électrons dans le métal et au passage des ions dans l'électrolyte qui baigne l'électrode métallique se traduit par une chute ohmique lorsque l'intensité de la réduction augmente (il est rappelé que l'intensité I est égale à :

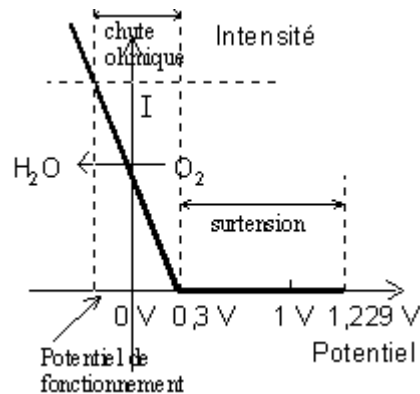
$I = \frac{\partial q}{\partial t}$, soit proportionnelle à la vitesse v de la réaction, car le nombre d'électrons

donnés par la cathode est : $q = 4[\text{O}_2]$, soit $I = 4 \frac{\partial [\text{O}_2]}{\partial t} = -4v$).

Le tracé de la courbe intensité - potentiel de la réduction de O_2 dans le cas où il n'y a pas d'absorption est donc le suivant :

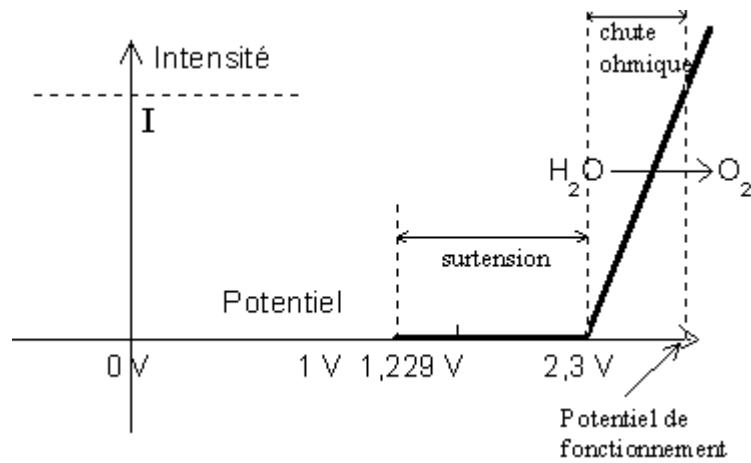


En réalité, la réduction de O_2 ne pourra se faire sur le fer que si l'on a abaissé le potentiel de 1 V environ. On appelle cet abaissement la surtension de O_2 sur le fer (Nous verrons tout à l'heure ce qu'il en est de l'oxydation de l'eau). Voici le diagramme précédent modifié et donc plus proche de la réalité :



Pour que l'oxygène soit réellement réduit, il faudra que le potentiel de l'électrode soit inférieur à $0,3\text{ V}$. C'est ainsi que Fe^{2+} aura beaucoup de mal à réduire O_2 sur du fer (potentiel rédox du couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0,77\text{ V}$).

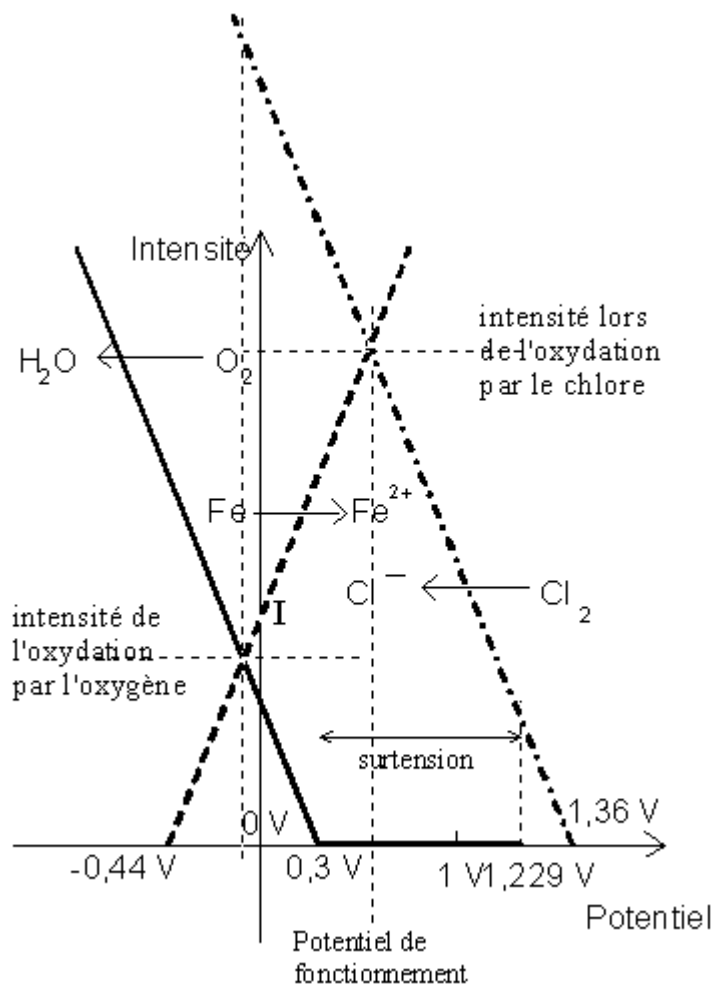
L'oxydation de l'eau sur une électrode en fer présente la même difficulté, car il faudra cette fois-ci augmenter le potentiel de l'électrode d'un volt pour avoir dégagement de gaz. On obtient le diagramme suivant :



Donc, sur du fer, le chlore ne pourra oxyder l'eau (potentiel rédox du couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$, qui ne présente pas de surtension).

Cette surtension varie en fonction de l'électrode sur laquelle se fait la réduction de O₂ ou l'oxydation de H₂O. Ainsi, sur le platine platiné, elle est de l'ordre de 0,37 V ; sur le carbone, elle vaut 1,6 V.

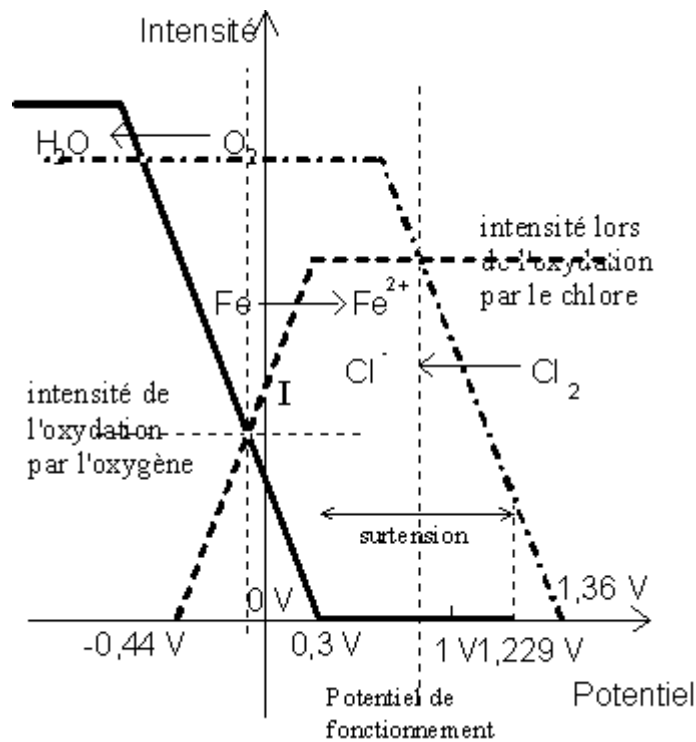
Étudions par exemple les vitesses relatives de l'oxydation du fer métallique par O₂ et par Cl₂ grâce à ce type de diagramme :



Quel va être le potentiel de fonctionnement du système ? Celui pour lequel le nombre d'électrons donnés par les réducteurs (ici Fe) est égal au nombre d'électrons reçus par les oxydants (ici O_2 et Cl_2).

On voit que ceci est réalisé vers 0,5 V, soit lors de l'oxydation par le chlore, car pour ce potentiel, l'oxygène n'est pas capable de capturer des électrons. Par contre, pour un potentiel de l'ordre de -0,1 V, la somme des intensités anodiques (de réduction des oxydants) est largement supérieure à la somme des intensités cathodiques (d'oxydation des réducteurs), et donc le système est instable et ne peut exister en l'état.

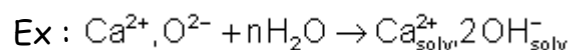
Notons que ce modèle est encore approché car il ne tient pas compte de la limitation des intensités par la mobilité des ions en solution. Ainsi, le diagramme correct pourrait avoir l'allure suivante :



6.2. Les oxydes en solution aqueuse.

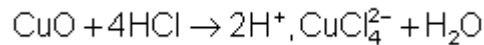
6.2.1. Oxydes basiques.

Ce sont les oxydes fortement ioniques (alcalins, alcalino-terreux, terres rares + scandium et yttrium, ainsi que les oxydes de degré d'oxydation inférieur des métaux de transition).



Certains de ces oxydes sont cependant insolubles dans l'eau (caractère covalent plus marqué : MO des métaux de transition tels que FeO ou surtout CuO). Il est

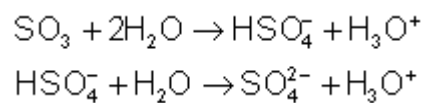
généralement nécessaire, pour solubiliser ces oxydes, de se placer dans un milieu plus complexant (Cl^-) ou plus acide :



6.2.2. Oxydes acides.

Ce sont les oxydes covalents (oxydes d'halogènes, de chalcogènes [S, Se, Te], d'azote, de phosphore, ceux des métaux de transition possédant le degré d'oxydation maximum : Mn_2O_7).

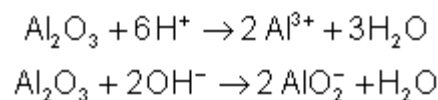
L'atome central est fortement électrophile et va dissocier H_2O en capturant OH^- et en libérant H^+ . Voici quelques exemples :



SiO_2 , oxyde acide polymérisé, est insoluble dans l'eau (énergie de cohésion très grande), mais est soluble en milieu basique fort pour donner des silicates, ou en milieu fluorure pour donner des fluorosilicates très stables (voir cours sur le silicium).

6.2.3. Oxydes amphotères.

Ces oxydes ont des propriétés intermédiaires : en général insolubles à $\text{pH} = 7$, mais solubles en milieu acide pour donner le cation solvaté, et en milieu basique pour donner des anions oxygénés. Exemple :



6.2.4. Oxydes neutres.

Les limitations cinétiques rendent ces oxydes totalement insolubles à température ordinaire : CO, NO (radical) et N_2O .