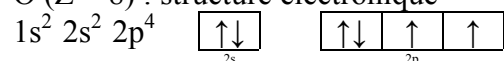


# PROPRIETES DES OXYDES

## I – A propos de l’oxygène...

L’**oxygène** est un élément fondamental en chimie et en biologie. Il est le plus répandu en masse sur Terre (50%) et est présent à 64,8 % en masse dans le corps humain.

O (Z = 8) : structure électronique



isotopes	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
%	99,758	0,0375	0,2039

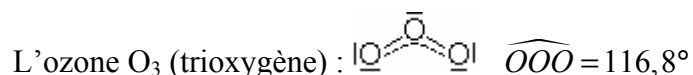
L’électronégativité de l’oxygène est la deuxième plus élevée (après le Fluor) :  $\chi_{\text{O}} = 3,5$

Degré d’oxydation : - II si avec un élément autre que O et F

- I dans les peroxydes –O–O–

exemple : -I dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxyde d’hydrogène ou eau oxygénée).

Le dioxygène  $\text{O}_2$  (corps pur de l’oxygène) : molécule paramagnétique  $2e^-$  non appariés.



La couche d’ozone, située à 25 km d’altitude, absorbe les rayonnement UV provenant du soleil. Mais l’ozote réagit avec les oxydes d’azote  $\text{NO}_x$  et les composés chlorofluorocarbonés (CFC).

## II – Les composés binaires de l’oxygène : les oxydes

### 1) Classification des oxydes $\text{X}_x\text{O}_n$

$\text{X}_x\text{O}_n$  X représente tout atome autre que l’oxygène et le fluor.

O est chargé  $\delta^-$  et X  $\delta^+$

$\delta$  dépend de la différence d’électronégative ( $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{X}}$ ) et est normalisé  $0 < \delta < 1$

Une charge partielle de 1 indique une liaison 100% ionique. A l’inverse, une charge partielle de 0 indique une liaison 100% covalente.

On peut classer les oxydes en se basant sur :

- La charge partielle  $\text{O}^{\delta^-}$

- L’acidité de Lewis  $\text{X}^{\delta^+}$  (degré d’oxydation)

- La facilité d’approche entre X et O (pas d’encombrement des orbitales)

Il existe ainsi trois types d’oxydes :

- oxydes ioniques

- oxydes polymérisés

- oxydes moléculaires (ou covalent)

### a. oxydes ioniques

- $\Delta\chi = \chi_O - \chi_X$  élevé ( $> 2$  environ)  $\delta_O^- < -0,35$
- acidité de Lewis de  $X^{\delta+}$  faible (charge du cation faible, rayon élevé)

Les oxydes ioniques sont les dérivés des métaux du bloc **d** de  $no < 4$  et les métaux **s**.

Exemples :  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MnO$

### b. oxydes polymérisés

- $-0,35 < \delta_O^- < -0,1$
- acidité de Lewis de  $X^{\delta+}$  élevée ( $no \geq 4$ )
- facilité d'approche de  $X^{\delta+}$  vis-à-vis des doublets de l'oxygène.

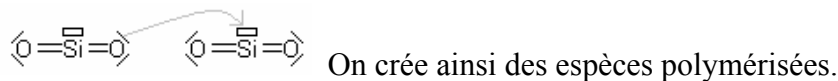
Exemples :  $B_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $SiO_2$

$SiO_2$   $no(Si) = +IV$  doublets sur O (base) orbitales vides (acide)

Si : 

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
----	----	----	----	--	--	--	--	--	--

 ↓ :  $e^-(O)$



### c. oxydes moléculaires (ou covalents)

- $\Delta\chi = \chi_O - \chi_X$  faible ( $< 1$  environ)  $\delta_O^- > -0,1$
- encombrement des orbitales ou pas d'orbitales vides (métaux de  $no > 3$ )

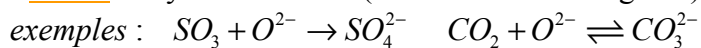
Exemples :  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $ClO_2$ ,  $Cl_2O_7$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $CrO_3$ ...

## 2) Notions d'acides-bases selon Lux et Flood

Dans une réaction acide-base selon Lux et Flood, on a un échange de l'espèce  $O^{2-}$   $|\bar{O}|$

Un **acide** est un capteur de  $O^{2-}$  et une **base** est un donneur de  $O^{2-}$ .

- **acides** : oxydes covalents (atomes X électronégatifs)



Quand le caractère covalent augmente ( $\delta^-$  diminue), l'acidité augmente.

Pour un acide fort, la réaction a lieu dans un seul sens. Pour un acide faible, on a plus un équilibre réactionnel.

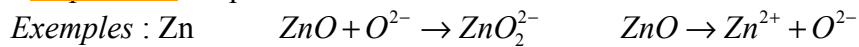
- **bases** : oxydes ioniques (atomes X peu électronégatifs)



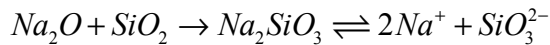
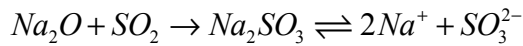
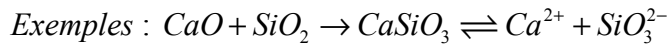
Quand le caractère ionique augmente, la basicité augmente.

Pour une base forte, la réaction a lieu dans un seul sens. Pour une base faible, on a plus un équilibre réactionnel, la réaction a lieu dans les deux sens.

- amphotères : espèces à la fois acide et base

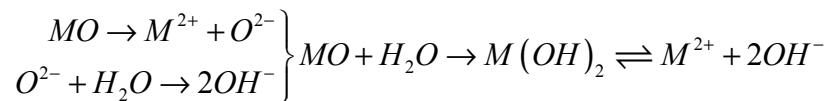


- réaction acide-base : échange de  $O^{2-}$

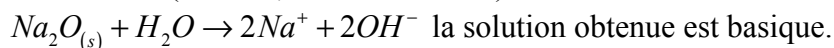


### 3) Acido-basicité des oxydes dans l'eau

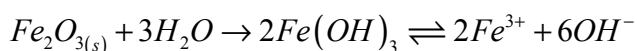
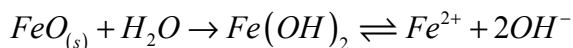
- oxydes basiques :



Bases fortes (alcalins, alcalino-terreux) :

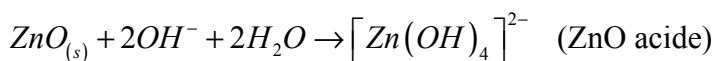
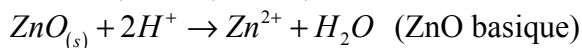


Bases faibles :



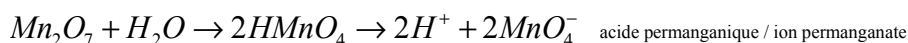
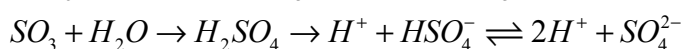
- oxydes amphotères :

ex :  $ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, \dots$



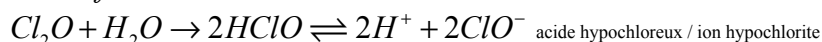
- oxydes neutres :  $CO, NO, \dots$  aucune réaction dans l'eau.

- oxydes acides :



Les acides formés sont des oxoacides et les ions formés sont des oxyanions.

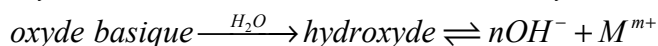
Acides faibles :



On détermine la force d'un acide formé par sa faculté à perdre un  $\text{H}^+$  (polarité de la liaisons, stabilité de la base formée → voir cours de chimie organique).

<http://www.kokoom.com/maicon/cours/CoursChimie2006.html>

Récapitulatif :



#### 4) Propriétés rédox des oxydes

▪ oxydes oxydants :

▫ oxydes très électronégatifs (non métaux), particulièrement les halogènes.

ex :  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ...

▫ oxydes supérieurs de métaux (no élevé) : bloc d, 1<sup>ère</sup> période)

ex :  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ...

▫ remarque : les oxoanions des oxydants forts :

$\text{SO}_4^{2-}$  (sulfate),  $\text{NO}_3^-$  (nitrate),  $\text{ClO}_4^-$  (perchlorate),  $\text{ClO}^-$  (hypochlorite),  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  (permanganate),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (dichromate),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (chromate)...

▪ oxydes réducteurs :

▫ non métaux d'état d'oxydation inférieurs (no faible)

ex :  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ...

▫ métaux de transition lourds d'état d'oxydation inférieur (no faible)

ex :  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{ReO}$ ...

#### 5) Propriétés physiques des oxydes

▪ oxydes ioniques :

Ils présentent des forces de cohésions intermoléculaires qui influent sur les changements de phase. L'énergie de liaison de la liaison Cation- $\text{O}^{2-}$  est élevée donc la température de fusion est élevée.

exemples	NaO	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>
T <sub>fus</sub> (°C)	920	2802	2587	1700

- oxydes covalents (moléculaires) :

Les forces de cohésions intermoléculaires faibles donc les températures de fusion de ces composés sont faibles.

exemples	CrO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
T <sub>fus</sub> (°C)	183	-72,5	-81,5

## 6) Applications des oxydes

- on utilise les oxydes comme source de composés : acides, bases, oxydants, réducteurs...
- on trouve aussi les oxydes dans les matériaux organiques
  - verres (SiO<sub>2</sub> + CaO, Na<sub>2</sub>O, ...)
  - céramique (four, électronique...)
  - ciments (CaO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>)
  - ...
- l'électrolyte solide d'une pile à combustion est souvent un mélange d'oxydes