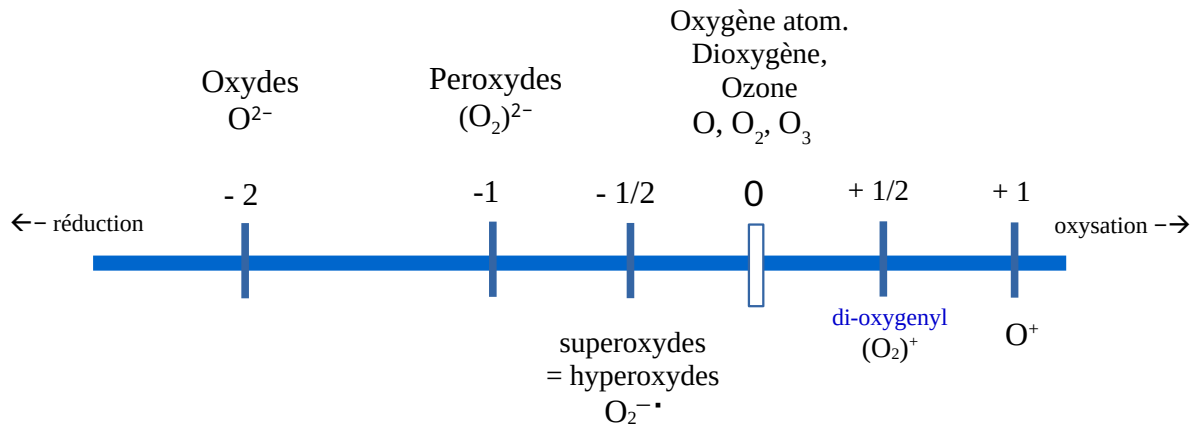


Oxygène



bleu = anglais

anegeo 17/07/26
(petit travail de compréhension personnelle)

I. L'élément oxygène	...	...	...	...	...	...	...	...	3
OXYGÈNE NEUTRE, L'ATMOSPHÈRE									
II. Molécule O ₂ , dioxygène	...	...	...	...	...	...	...	...	3
III. O atomique	...	...	...	...	...	...	...	...	8
IV. Molécule ozone O ₃	...	...	...	...	...	...	...	...	10
OXYGÈNE, RÉDOX									
V. Cations O ⁺ , (O ₂) ⁺	...	...	...	...	...	...	...	...	13
Anions									
VI. Superoxydes = hyperoxydes, (O ₂) ⁻	...	...	...	...	...	...	...	...	13
HO ₂ [•] (HOO [•]) hydrogène pexoxyl/hydroperoxyde	...	...	...	...	...	...	14		
RO ₂ [•] , ROO [•] radical peroxyde	...	...	...	...	...	...	13		
VII. Peroxydes, anion (O ₂) ²⁻	...	...	...	...	...	...	...	...	15
H ₂ O ₂ (HOOH) : peroxyde d'hydrogène, « eau oxygénée »	...	...	...	...	...	...	16		
(HO ₂) ⁻ Hydrogenodioxyde, -(H-O-O) ⁻¹ , ROOH, hydroperoxyalkyl	...	...	...	...	...	...	17		
ROOR', peroxydes dialkyles	...	...	...	...	...	...	18		
OH [•] radical hydroxyle	...	...	...	...	...	...	18		
RO [•] , radical alkoxyde/alcoxyde	...	...	...	...	...	...	19		
Biologie	...	...	...	...	...	...	19		
Chimie minérale	...	...	...	...	...	...	19		
VIII. Oxydes, anion O ²⁻	...	...	...	...	...	...	...	...	21
VIII-1. Propriétés de bases dont découle l'activité chimique									
VIII-2. Combinaison de l'oxygène avec les corps simples	...	...	...	...	...	...	...	...	22
Formation de l'eau par action sur l'oxygène									

Réaction de l'oxygène vis-à-vis de quelques composés

VIII-3. État des oxydes des éléments s et p en conditions normales	26
VIII-4. État des oxydes des éléments d en conditions normales	27
VIII-5. Synthèse de réactivité de ces oxydes	29
VIII-6. Caractère acido-basique des oxydes des éléments s et p	30
VIII-7. Caractère acido-basique des oxydes des éléments d	34
VIII-8. Caractère oxydoréducteur	35
VIII-9. Préparation :	
des oxydes	38
des hydroxydes	39
des oxyacides	39

Annexes

A-I. Nomenclature : oxyacides	43
A-2. Minéralogie/géologie (oxydes, silicates)	44

Biblio	45
------------------	----

I. L'élément oxygène

▪ L'oxygène (nom masculin) est l'élément le plus abondant à la surface de la Terre, en poids, 46 % de la lithosphère, plus de 85 % de l'hydrosphère et 23 % de l'atmosphère.

Il comporte 8 protons et :

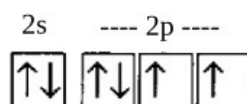
- 8 neutrons : isotope stable ^{16}O pour 99,762 % des atomes et,

- 10 neutrons : isotope stable ^{18}O pour 0,2 %.

Son *numéro atomique* est donc $Z = 8$, nombre de proton mais donc aussi d'électrons dans son état stable.

Sa configuration dans cet état stable est $1s^2 2s^2 2p^4$

→ il a ($2+4=$) 6 électrons dans une couche externe (la "2"), celle de valence, qui peut en contenir 8 (néon).



L'oxygène est situé dans la deuxième rangée (période), avant avant dernière colonne du tableau périodique des éléments, suivant la nomenclature utilisée, la colonne VI_B ou colonne n°16 (le groupe). C'est dans le bloc P (bloc dont les sous-couches électroniques de valence sont caractérisées par le remplissage des orbitales de type "p").

B 10,811	C 12,0112	N 14,0067	O 15,9994	F 18,9984	Ne 20,18
Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18

L'oxygène est un non métal caractéristique. Son **électronégativité** (mesure de la capacité à attirer les électrons) **est élevée, 3,5** ce qui n'est dépassé que par le fluor (qui est sur sa droite dans le tableau).

OXYGÈNE NEUTRE, L'ATMOSPHÈRE

II. Molécule O₂, dioxygène

▪ Le dioxygène (**dioxygène**) fait 21 % de l'atmosphère en nombre de molécules (est pris généralement comme 20,946 % en fraction molaire pour l'air sec), entièrement d'origine biologique par photosynthèse. C'est un gaz incolore, sans odeur et sans goût. Il se liquéfie à -183 °C à 1 atmosphère (liquide bleu pâle du à des transitions triplet-singlet) et devient solide à $-218,8\text{ °C}$.

Une liaison double O=O forte tient les deux atomes. L'énergie de dissociation de liaison de O₂ est 493,4 kJ/mol.



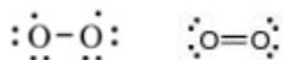
Cela est nettement moins que le diazote à liaison triple N₂ (945,4 kJ/mol) mais c'est bien plus grand par exemple que pour F₂ (158,8 kJ/mol) (Greenwood et Earnshaw 1997, p. 806), un peu plus grande aussi que pour H₂ (431 kJ/mol). On reste dans les molécules très stables.

Au niveau de la troposphère, la forme stable de O₂ (cf. le triplet) ne réagit que avec des radicaux, et encore, avec des radicaux hautement instables.

▪ Le dioxygène est assez faiblement soluble dans l'eau, à pression atmosphérique dans un litre : $\sim 35\text{ cm}^3$ à 15 °C , $30,8\text{ cm}^3$ à 20 °C , qui descend à $20,8\text{ cm}^3$ à 50 °C . La solubilité dans l'eau salée est légèrement inférieure mais donc encore suffisante pour le support vital de la vie marine et aquatique. Mais la solubilité de O₂ dans les solvants organiques est approximativement dix fois plus grande que dans l'eau (Atkins et al. 2010, p. 403).

• États quantiques

▪ L'oxygène ne peut être représenté de manière satisfaisante avec la simple théorie de covalence/représentation de Lewis (vue [là](#) § I).. Dans un premier essai de représentation (à gauche) il y a deux électrons célibataires mais les atomes d'oxygène n'auraient que 7 e^- autour d'eux,



Dans un deuxième essai à droite il y a 8 e^- et il n'y a plus d'électron célibataire. Dans ce cas on s'attend à ce que la molécule soit diamagnétique.

▪ Le dioxygène est paramagnétique (défini [là](#) § III) ce qui en soi suggère qu'il a un (au moins) électron célibataire. C'est la théorie des orbitales moléculaires qui a apporté une explication. On a vu [là](#), § VII-1-3., que les deux atomes de la molécule dans l'état stable sont liés par une double liaison, $\sigma + \pi$, et qu'il y a deux électrons célibataires sur des orbitales antiliasons π .

Le dioxygène est la seule espèce gazeuse diatomique qui a un nombre paire d'électrons et est paramagnétique, propriété observée par Faraday en 1848.

La mécanique quantique demande un peu de concentration avec les paramètres propres qu'elle s'est défini au fur et à mesure du nombre d'électrons, puis pour leurs interactions entre atomes. On en a fait une petite approche [là](#), et dans laquelle la molécule d'oxygène est donc vue en § VII-1-3.

Ce qu'on en retient ici sont les trois états principaux de cette molécule définis par cette théorie :

- l'état de base s'écrit $^3\Sigma_g^-$.
 - le premier état excité s'écrit $^1\Delta_g$,
 - et le deuxième état excité s'écrit $^1\Sigma_g^+$
- écritures dites de *symbole de terme*.

▪ Greenwood et Earnshaw (1997, p. 605) résument : « ... les 2 électrons les moins fortement liés dans O_2 occupent des orbitales dégénérées de symétrie π et ont des spins parallèles. Cela conduit à l'état de base triplet $^3\Sigma_g^-$. Comme dans les orbitales moléculaires de liaison il y a 4 électrons en plus que dans les OM anti-liaison, on peut dire formellement que O_2 possède une double liaison. Si les deux électrons, alors qu'ils restent solitaires en orbitales séparées, ont des spins opposés, alors en résulte un singlet à l'état excité de résultante spin nulle, $^1\Delta_g$. Il résulte aussi un état singlet si les deux électrons occupent une seule orbitale π^* avec des spins opposés, $^1\Sigma_g^+$. Ces deux états singlet se trouvent 94,72 et 157,85 kJ/mol au dessus de l'état de base et sont extrêmement importants dans les réactions d'oxydation en phase gazeuse. »

Nomenclature de la mécanique quantique :

- *dégénéré* = de même énergie;
- état de spin : nombre quantique qui s'applique à un électron : 2 valeurs possibles selon qu'il (image mentale) regarde en haut ou en bas;
- Les lettres grecques employées sont pour le moment angulaire orbital total de la molécule (noté M ou Λ) :

$$\begin{array}{lcl} |M_L| = \Lambda = & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ \text{lettre} = & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \dots \end{array}$$

M ou Λ étant la somme des moments orbitaux des électrons qui occupent les orbitales moléculaires

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + \dots$$

où $m_l = 0$ pour une orbitale σ , $m_l = \pm 1$ pour une orbitale π (On l'a vu [là](#), § VII-1-4);

- *triplet* et *singlet* : sont la dite "multiplicité de spin". C'est ce petit chiffre en haut à gauche (= $2S + 1$, cf. ci-dessous) des *symboles de terme* des états principaux donnés plus haut ($3/\text{triplet}$ pour l'état de base, et $1/\text{singlet}$ chez les deux états excités). $3/\text{triplet}$ est lorsque qu'un spin d'électron n'est pas en paire, et $1/\text{singlet}$ = tous les spin sont en paires, pas de moment magnétique pour ça. Cela se définit par le vecteur somme de moments angulaires du spin S, sachant qu'il y a $2S+1$ états de même énergie (= *dégénéré*) pour une valeur donnée de S. Couche remplie, $S=0$ donc $2S+1=1$, pour la molécule d'oxygène 2 e^- parallèles en orbitales séparées, $S=1$ d'où $2S+1=3$, il y a 3 états *dégénérés*.

▪ Atkins et Friedman (1996, p. 253) : "Une configuration π^2 , comme dans O_2 , ... peut contribuer 0 ou ± 2 parce que les deux électrons peuvent être dans des orbitales différentes ou dans la même orbitale, respectivement. Par conséquent la configuration peut donner naissance à un terme Σ et à un terme Δ , respectivement. Parce

que nous nous attendons à ce que deux électrons occuperont des orbitales différentes (pour minimiser leur répulsion mutuelle), il suit que nous nous attendons à ce que l'état stable soit Σ , avec un Δ de plus haute énergie.

De plus, parce que les électrons sont dans des orbitales π différentes, ils peuvent avoir soit $S = 0$ ou $S = 1$, aussi nous nous attendons aux termes $^1\Sigma$ et $^3\Sigma$, avec le dernier plus bas en énergie. D'un autre côté, le terme Δ doit avoir des spins en paire parce que les deux électrons occupent la même orbitale π et ainsi doivent avoir $S = 0$ donnant un terme $^1\Delta$. La Fig. 1 montre les courbes expérimentales d'énergie potentielle moléculaire pour O_2 et ces termes peuvent être identifiés."

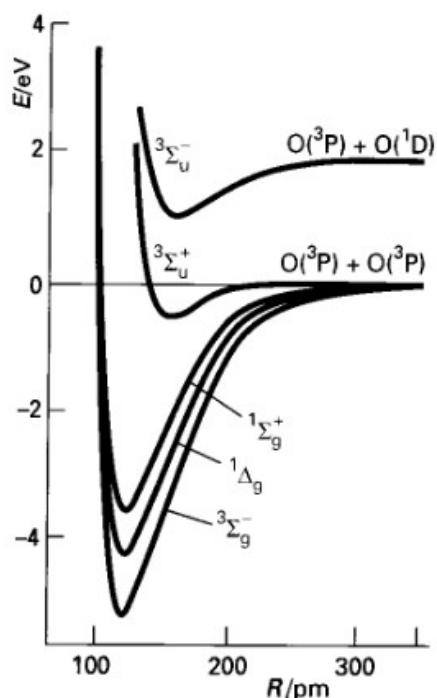


Fig. 1. "Les courbes d'énergie potentielle moléculaire déterminées expérimentalement pour certains des états de plus basse énergie du dioxygène" (Atkins et Friedman 1996, p. 253).

En abscisse la distance intermoléculaire en picomètre. En ordonnée l'énergie potentielle zéro est celle dans les atomes hors molécule. Les énergie de "liaison" moléculaire sont celles négatives, i.e. il est plus intéressant d'être une molécule, et avec la séparation atomique la plus stable vers 120 pm.

Dans la zone négative donc, on voit les 3 principaux états quantiques moléculaires : le plus stable le plus bas, puis les deux premiers états excités.

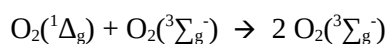
▪ Frimer (1983, p. 203) : "Ce caractère triplet est responsable des propriétés paramagnétiques et de type di-radical de $^3\Sigma_g^-$. Et plus important, cette configuration électronique de triplet ne permet de réactions n'impliquant que des étapes de un électron. Ainsi, malgré l'exothermicité des réactions oxygène, une barrière de spin empêche $^3\Sigma_g^-$ de réagir de manière indiscriminée avec la pléthore de composés organiques à l'état de base singulet qui l'entoure. On pourrait même argumenter que c'est cette barrière de spin qui permet à la vie de se maintenir.

Les deux états excités les plus bas sont tous les deux des singulets dans lesquels les deux électrons de plus haute énergie ont des spins antiparallèles. Ainsi, il ne devrait pas exister de barrière spin pour leur réaction avec les substrats organiques. Dans le premier état ($^1\Delta_g$) qui se situe 22,5 kcal/m au dessus de l'état de base, les deux électrons de la plus haute énergie occupent la même orbitale $2p\pi^*$. Dans le second, un état $^1\Sigma_g^+$ situé 15 kcal/m plus haut, chacune des orbitales $2p\pi^*$ est à demi-pleine.

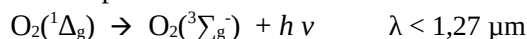
En phase gazeuse, les durées de vie des oxygènes $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ sont 45 minutes et 7 secondes respectivement. Cependant en solution ces durées de vie sont réduites dramatiquement via désactivation par collisions à approximativement 10^{-3} et 10^{-9} secondes respectivement."

▪ Mais alors nouveau problème, pourquoi l'oxygène avec ses deux électrons célibataires, un *biradical*, est-il si peu réactif ? ce qui est nécessaire pour qu'il soit si abondant dans l'atmosphère. L'explication trouvée est qu'il est stabilisé par une résonance dans les liaison π impliquant ces deux électrons avec deux paires d'électrons, résonance qui fournit une énergie de stabilisation élevée, barrière protectrice... Et c'est finalement la liaison σ qui est la plus faible (Borden et al. 2017).

▪ Lorsque l'oxygène moléculaire est dans l'état excité, il peut être désactivé avec un dioxygène à l'état de base :



ou bien il peut se relaxer en émettant un photon :



"L'observation de cette émission infrarouge peut servir pour déduire la concentration de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ et de O_3 " (Brasseur et Solomon 1986, p. 201).

• De la haute atmosphère à la stratosphère

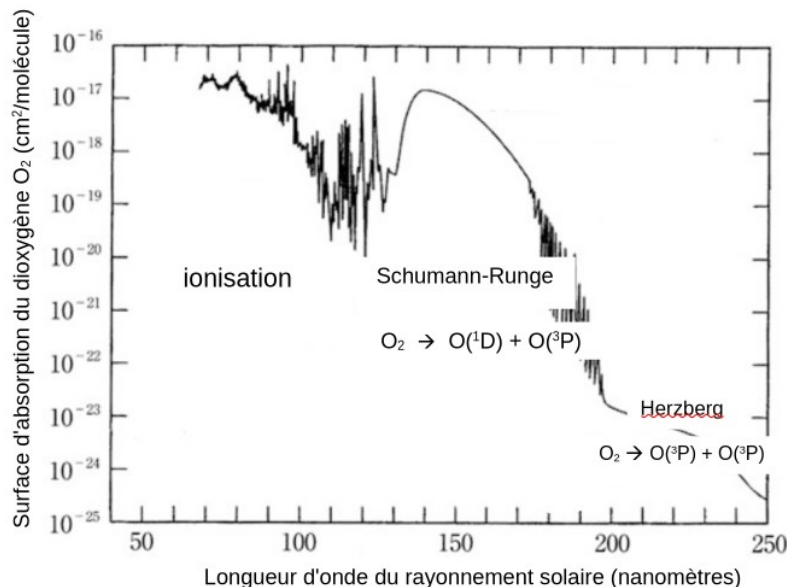


Fig. 2. Spectre d'absorption du dioxygène O_2 (adapté de Akimoto 2016, p. 51).

Fig. 2 : Pour les longueurs "dures" jusqu'à environ 120 nm [rayons X et UV-V, du vide], il y a ionisation. Dans l'intervalle 130 à 190 nm [UV-V], *continuum* et *bandes* de Schumann-Runge, il y a photodissociation en $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}(^3\text{P})$ (Akimoto 2016, p. 51). A l'altitude de ~ 40 km, toutes les radiations < 200 nm [i.e. tous les UV-V] auront été arrêtées. Puis jusqu'à vers 240+ nm (UV-C), *continuum* de Herzberg, dissociation en $\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$, c'est au niveau de la stratosphère. Le dioxygène n'absorbe pas les radiations solaires de longueur d'onde au dessus de ~ 240 nm [i.e. à partir du milieu des UV-C].

- Le maximum du cation atomique O^+ est observé autour de l'altitude de 250 km = haute atmosphère - ionosphère. Il n'y a plus d'ions en dessous de environ 60 km d'altitude (milieu de la mésosphère). "Pour les longueurs d'onde en dessous de 100 nm [rayons X, une partie de UV-V], la radiation est presque complètement absorbée au dessus de 100 km par l'oxygène moléculaire et atomique et par l'azote moléculaire." (Brasseur et Solomon 1986, p. 188).
- Brasseur et Solomon (1986, p. 136) : "Au dessus d'environ 75 ou 80 km, l'absorption de l'oxygène moléculaire dans le continuum de Schuman-Runge contribue à chauffer l'atmosphère et commence à jouer le rôle dominant dans la basse thermosphère. A 100 km le chauffage moyen est d'environ 10K/jour mais il y a de grandes variations, et le chauffage maximum pourrait plus élevé d'un facteur dix."
- La dissociation du continuum de Herzberg correspond surtout à la stratosphère, au dessus de ~ 20 km.
- Dans la stratosphère le dioxygène est aussi à la base de la formation de l'ozone (ce qu'a proposé Chapman en 1930), qui peut se re-dissocier en dioxygène.

• Réactivité de l'oxygène

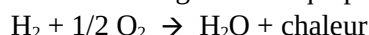
L'élément oxygène est un oxydant, puisqu'il va chercher à accaparer des électrons pour saturer sa couche de valence (l'action sur le fluor est l'exception).

Et on voit que la molécule dioxygène peut oxyder la plupart des éléments. Mais à température ambiante les réactions d'oxydations sont souvent lentes à cause de la force de la double liaison (490 kJ/mol).

"Des mécanismes de chaînes de radicaux peuvent donner des voies de réaction qui contournent certaines de ces barrières d'activation dans les processus de combustion à températures élevées, et des oxydations par voie radical existent aussi en solutions. » (Atkins et al. 2010, p. 404).

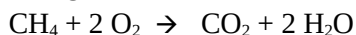
→ La chimie de l'atmosphère justement est une chimie de radicaux.

- A haute température, ou avec un apport d'énergie, le dioxygène devient très réactif. Exemple la formation de l'eau par action sur l'oxygène si est fourni une énergie $> 10^5 \text{ J}$ qui peut-être une étincelle :



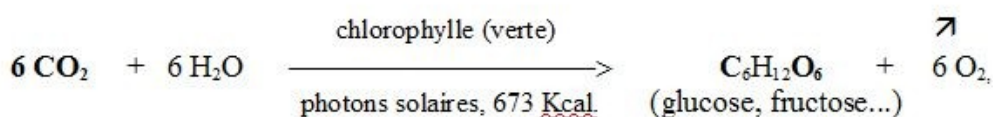
On verra en § VIII-2 sur cet exemple que la formule bilan de nombreuses réactions chimiques probablement cache des mécanismes cachés, des étapes radicalaires ultra-rapide, impliquant superoxydes, hyperoxydes, mais que seules les étapes les plus lentes sont bien identifiées.

En usage anthropique, c'est par un mécanisme de chaîne de radicaux que le dioxygène oxyde les hydrocarbures. L'air amène l'oxygène, la bougie une étincelle, ex. méthane et essence, "formule bilan" :



Enfin c'est l'ensemble du présent document qui traite et témoigne de ce sujet de la réactivité du dioxygène puisqu'il est matériel de base.

- **En biologie** l'oxygène est produit par les plantes chlorophylliennes au soleil par photosynthèse, oxydation de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$:



Puis les animaux ne peuvent vivre sans oxygène plus d'un paquet de minutes (surtout le cerveau qui consomme beaucoup et a peu de réserves). La vie est un processus actif qui dépend continuellement de l'accomplissement de différents types de travaux. Sans oxygène les cellules ne peuvent produire assez d'ATP, adénosine triphosphate, la molécule qui fournit l'énergie pour les processus cellulaires.

● Besoin industriel

- De l'oxygène de haute pureté ($> 99,5 \%$ car il ne faut pas d'azote) est utilisé notamment en sidérurgie (en proportions très variable en fonction du minerai, "moyenne" de l'ordre de 1 tonnes d'oxygène pour une tonne d'acier). Le soufflage d'oxygène par une lance à vitesse supersonique dans le fer fondu (gardé vers $1600\text{-}1700^\circ\text{C}$) dans un convecteur conique ou cylindrique pendant 15-30 mn réduit son contenu carbone (et d'autres impuretés, comme Si, la réaction est exothermique) de $\sim 4 \%$ à $< 0,5 \%$ (souvent $0,1\text{-}0,2 \%$) pour obtenir l'acier tout en libérant surtout du monoxyde de carbone CO.

- Le seul réel moyen industriel, en dehors de l'électrolyse, d'obtenir l'oxygène (et du diazote et gaz rares assez purs en même temps) est la séparation cryogénique/distillation d'air liquide.

Le froid nécessaire à la liquéfaction industrielle de l'air est obtenu par détente, en tirant parti des deux propriétés de l'effet Joule-Thomson (expansion libre d'un gaz comprimé) :

- l'abaissement de température provoqué par la détente (passe à travers un étranglement important) est proportionnelle à la différence entre les pressions initiales et finales,
- l'énergie dépensée au moment de la compression est proportionnelle au logarithme du rapport des pressions, ce qui signifie que la dépense est la même pour comprimer une masse de gaz de 1 à 10 atm ou de 10 à 100 atm
→ Dans le second cas, pour la même dépense d'énergie, l'abaissement de température après la détente est dix fois plus fort que dans le premier

En pratique, l'air est dépoussiéré, débarrassé de son gaz carbonique et de son humidité, comprimé vers 200 atm, refroidi dans un échangeur, puis détendu jusqu'à 25 atm. Une série de compression et de détente aboutit à la liquéfaction.

Le point d'ébullition d'azote liquide pur est plus bas ($-196^\circ\text{C}/77 \text{ K}$) que celui de l'oxygène pur ($-183^\circ\text{C}/90 \text{ K}$). Oxygène et azote sont solubles en toutes proportions l'un dans l'autre à l'état liquide. L'ébullition de l'air liquéfié à $0,21 \text{ O}_2$ démarre vers 79 K , et puisque que N_2 est plus volatil, il y a plus de N_2 dans la phase vapeur que dans la phase liquide, qui va s'enrichir progressivement en O_2 (Fig. 3).

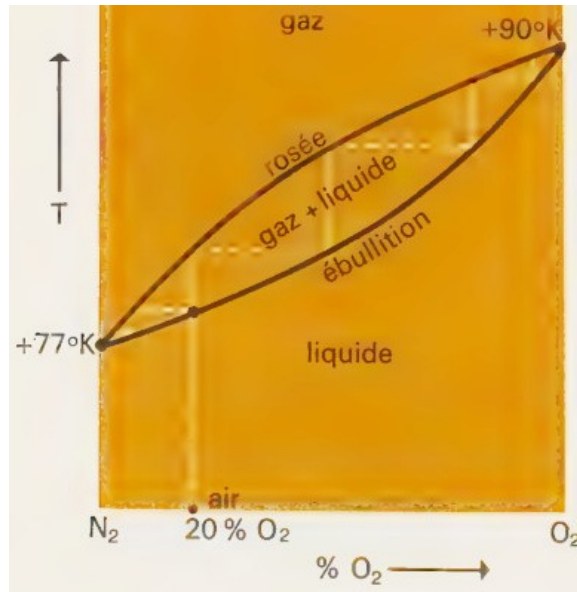


Fig. 3. Diagramme de phase des mélanges oxygène-azote (Laffite 1967, p. 86).

Production mondiale d'oxygène en 1995 : 100 millions de tonnes, la majeure partie pour l'acier depuis l'introduction du procédé Bessemer dans les années 1950s, et souvent produit sur place (Greenwood et Earnshaw 1998, p. 604).

III. O atomique

- On aurait pu commencer par l'oxygène atomique, mais ce n'est pas dans cet ordre que les choses se sont mises en place dans notre planète. Le dioxygène a été produit en premier, à la surface, presque exclusivement par photosynthèse par les plantes vertes. On ne le trouve pas sur les autres planètes connues. Et c'est une fois que le dioxygène est arrivé à très haute altitude qu'il est notamment là matériel de base pour produire de l'oxygène atomique.
- L'oxygène atomique est produit par photodissociation de molécules, comme O_2 , NO_2 , O_3 ... Il est extrêmement réactif, i.e. disparaît vite, et ne peut pas être isolé dans les couches basses denses et protégées de l'atmosphère.

• États quantiques

Dans les cas particuliers des atomes C, N et O, les formules de configuration électroniques ne définissent pas complètement l'état quantique. Ces formules ne traitent pas des moments angulaires (magnétique et de spin). Le moment angulaire peut affecter les énergies d'orbitales des atomes à cause de répulsion électron-électron différentes. Dans ces cas, plusieurs états quantiques, tous en accord avec la formule de configuration, ont des valeurs significativement différentes pour l'énergie totale ainsi que des réactivités chimiques différentes.

"Si un atome a au moins deux électrons non en paire (électrons dans des orbitales qui n'ont que cet occupant), alors l'atome peut avoir plus qu'une valeur de S ... (...) Les états singulet et triplet sont rencontrés fréquemment en chimie et sont associés avec respectivement des électrons en paire et solitaires." (Engel et Reid p. 565-6).

Lorsque S , vecteur somme des spin, = 0, alors M_s valeur somme de sa composante suivant z est nulle, il n'y a qu'un seul état, dit *singulet*. Lorsque $S = 1$ il y a 3 valeurs de M_s , -1, 0, 1 : trois états possibles, dit *triplet* (voir explication sur l'hélium, [là](#) § V-3.).

Pour ces atomes là on ne peut donc se contenter de la formule de configuration électronique. Si pour les symboles de terme des molécules sont utilisées des lettres grecques, pour les atomes ce sont les lettres normales, en majuscules (ici, P et D).

On a vu [ici](#) en § VI-1-5. que pour l'atome d'oxygène les symboles de terme sont

3P pour l'état d'énergie le plus bas de l'atome, le 3 en haut à gauche est pour *triplet* = état de base avec deux électrons de valence célibataires

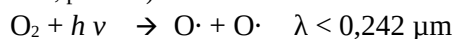
1D , un premier état d'énergie plus élevé de l'atome, le 1 en haut à gauche signifiant *singulet* = tous ses électrons en paires.

1S , deuxième état d'excitation voisin qui est aussi un *singulet*.

- Ainsi dans les équations pour la chimie de la haute atmosphère l'état de plus basse énergie de l'atome O est écrit $O(^3P)$. Son premier état excité électroniquement est écrit $O(^1D)$ et se dit "singulet D de O". Le second état excité de l'atome d'oxygène est écrit $O(^1S)$, et se dit "singulet S de O".
- Compte tenu des orbitales vides accessibles, l'oxygène ne peut former plus de deux liaisons (covalentes ou ioniques)

• Un atome évanescant d'importance dans la chimie de l'atmosphère

- Au dessus de 20 km de l'oxygène moléculaire est dissocié en oxygène atomique par les UV énergétiques (Brasseur et Solomon 1986, p. 200-1; Liou 2002, p. 79-81) :

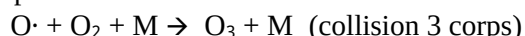


Selon les réactions vues en Fig. 2. fonction de l'énergie des photons.

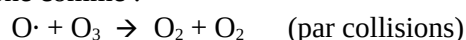
Une partie se recombine directement dans l'atmosphère supérieure par le processus des 3 corps :



ou réagit avec le dioxygène pour produire l'ozone :



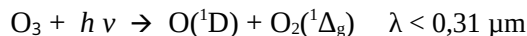
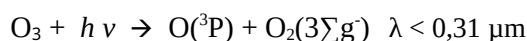
peut aussi se recombiner avec l'ozone comme :



- "Aux altitudes au dessus de 80 km, la durée de vie de l'oxygène atomique dépasse la journée, et l'énergie absorbée pendant la photolyse de O_2 peut être stockée comme énergie chimique. Elle est libérée en énergie thermique quand les atomes d'oxygène se recombinent, ce qui peut se produire à un endroit éloigné de l'absorption originale d'un photon." (Brasseur et Solomon 1986, p. 136).

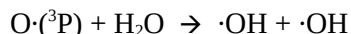
Au dessus de 120 km, sous le bombardement de rayonnements solaire et galactique, l'oxygène atomique devient un peu plus abondant que le dioxygène. C'est majoritairement $O(^3P)$, et où une partie aussi devient ionisée ($O^+ + e^-$, $\lambda < 0,1 \mu m$).

- Aux énergies plus basses, il y a jeu interactif avec l'ozone, l'oxygène atomique est produit soit à l'état de base, soit dans le premier état d'excitation :

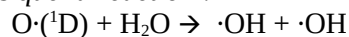


- Engel et Reid (2014, p. 586) : "Pour les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, les atomes d'oxygène 1D sont produits dans la stratosphère par la réaction [Ci-dessus]

Pour les longueurs d'onde plus grandes, ce sont les atomes d'oxygènes à l'état stable 3P qui sont produits. Chose importante, $O(^1D)$ a un excès d'énergie de 190 kJ mole^{-1} par rapport à $O(^3P)$. Cette énergie peut-être utilisée pour passer une barrière d'activation à une réaction. Par exemple, la réaction :



est endothermique de 70 kJ mole^{-1} , alors que la réaction :

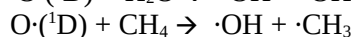
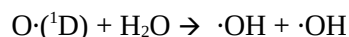


est exothermique avec 120 kJ mole^{-1} .

Parce qu'une transmission radiative de $O(^1D)$ à $O(^3P)$ est interdite* par la règle de sélection $\Delta S = 0$, les atomes $O(^1D)$ ont une vie longue et leur concentration est surtout lessivée par des réactions avec d'autres espèces.

* le passage de singlet à triplet demande un changement de spin, comme le champs électromagnétique qui induit les transitions électroniques n'agit que faiblement sur les spin des électrons, les transitions singlet à triplet et triplet à singlet sont très improbables et qualifiées d'interdites.

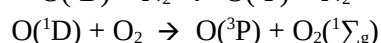
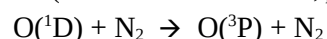
Les atomes $O(^1D)$ sont d'abord responsables de la création des radicaux réactifs hydroxyle et méthyl, via les réactions :



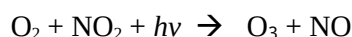
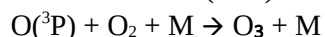
... $O(^1D)$ est aussi impliqué dans la génération de l'intermédiaire réactif NO à partir de NO_2 et $Cl\cdot$ à partir des fluorocarbones."

Or $OH\cdot$ a un rôle majeur dans la chimie de l'atmosphère et donc cette production d'oxygène électroniquement excité $O(^1D)$ est quelque chose d'importance.

- $O(^1D)$ peut-être aussi trempé par collisions (Brasseur et Solomon 1986, p. 2001) :



▪ Autre réaction importante, dans la troposphère, la cession sous les UV-A solaire, abondants à la surface, d'un oxygène par le dioxyde d'azote, $O(^3P)$ qui réagit immédiatement (donc qui n'apparaît pas dans le bilan) avec l'abondant dioxygène pour former de l'ozone :



▪ Catling et Kasting (2017 p. 466) "Les changements entre états différents des atomes O sont importants pour l'émission et l'absorption des radiations dans la haute atmosphère. Dans la thermosphère terrestre, les atomes O sont excités par des particules solaires chargées. Une transition à l'état stable, $^1D \rightarrow ^3P_2$, produit une émissions aurorale rouge à $0,63 \mu m$, alors que $^1S \rightarrow ^1D$ produit une émission aurorale verte à $0,5577 \mu m$."

IV. Molécule ozone, O_3

L'ozone (nom masculin), trioxygène, est un allotrope de l'oxygène, i.e. une forme moléculaire composée uniquement d'oxygène, comme le dioxygène.

▪ Pur, l'ozone est un gaz bleu diamagnétique avec une odeur acre caractéristique (addictive) d'où son nom du grec ozein, sentir. Il se condense en un liquide bleu profond à $-112^\circ C$ (densité $\sim 1,354 \text{ g/cm}^3$) et en un solide violet-noir à $-192^\circ C$ (les deux sont explosifs par décomposition en gaz O_2). La couleur vient d'une absorption faible dans le spectre visible par l'ozone, qui est décalée vers les longueurs d'ondes plus hautes, du vert au rouge, absorption qu'on appelle les bandes de Chappuis (+ Wulf dans l'infrarouge proche), Fig. 4.

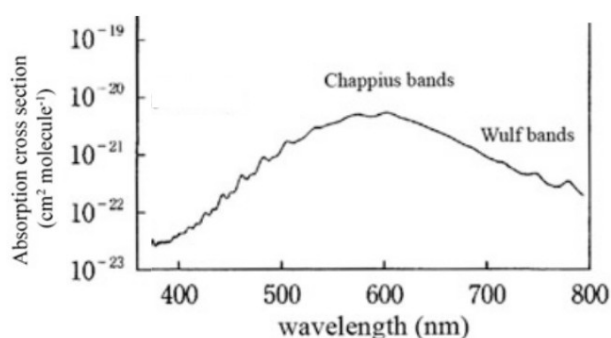
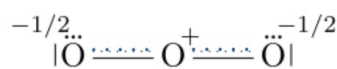
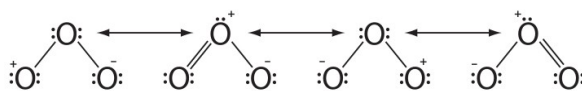


Fig. 4. Spectre d'absorption de O_3 dans le visible dans la troposphère (Akimooto 2016, p. 73).

▪ Les expérimentations déterminent que la molécule a une structure avec un O central. Dans la notation de Lewis pour avoir un schéma cohérent, elle peut être représentée comme :



Cependant la molécule n'est pas linéaire dans l'espace :



La structure de l'ozone est stabilisée par résonance, qui est une des explications de sa résistance à la décomposition aux basses température (Batakliet et al. 2014, p.48)

Cela revient à ce que chaque liaison O--O est approximativement 1,5 : une liaison σ et une demie liaison π .

▪ L'ozone est une molécule secondaire. Il est formé dans l'atmosphère à partir de l'abondant dioxygène, l'énergie nécessaire étant apportée par l'absorption de radiations solaires ultraviolettes. Wayne (1985 p. 10) : "... les concentrations d'ozone sont vivement dépendantes de l'altitude. La plus grande partie de l'ozone est représentée comme contenu dans une couche d'ozone épaisse d'environ 20 km, et centré autour d'une altitude d'environ 25-30 km. C'est-à-dire que l'ozone se trouve majoritairement dans la stratosphère. Les pointes d'abondances fractionnelles dans la couche d'ozone peuvent atteindre 10^{-5} (10 ppm)." (brève présentation de chimie de la stratosphère à § X).

- Étant un allotrope endothermique de l'oxygène, l'ozone peut servir de précurseur pour des espèces réactives d'oxygène tels que l'oxygène atomique, le dioxygène singulet, etc. "En phase gazeuse, la molécule d'ozone est un singulet bi-radical..." (Batakliet et al. 2014, p. 48).
- Car la molécule ozone absorbe fortement dans l'intervalle de longueurs d'onde 0,2 à 0,31 μm (UV-C + UV-B) : Fig. 5, ce qui est appelé les bandes de Hartley (et la descente entre 0,31 à 0,34 les bandes de Huggins). Cela correspond à la stratosphère (en parallèle à la dissociation du dioxygène en $\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ du *continuum de Herzberg* qui concerne aussi essentiellement la stratosphère), mais les bandes de Huggins ont un impact sur la chimie de la troposphère.

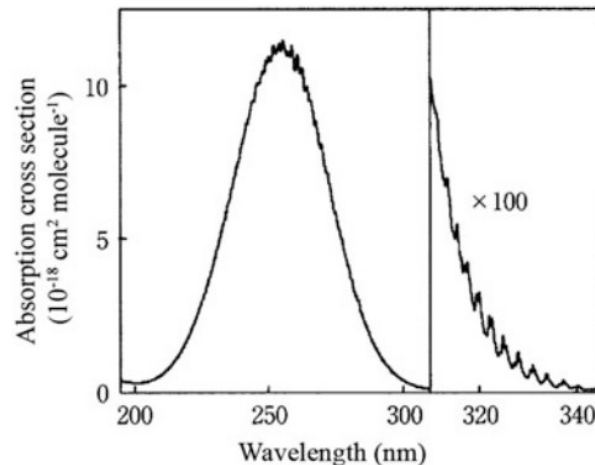


Fig. 5. Surface d'absorption de la molécule ozone en fonction de la longueur d'onde ($\sim 0,2$ à $0,3 \mu\text{m}$ = UV-C + UV-B), bandes Hartley avec magnifié sur le côté, les bandes de Huggins (Akimoto 2016, p. 74).

- Brasseur et Solomon (1986, p. 136) : "L'absorption de la radiation ultraviolette par l'ozone dans les bandes de Huggins et de Hartley constitue la source principale de chaleur dans la stratosphère et la mésosphère. Le taux de chauffage atteint jusqu'à 12 K/jour près de la stratopause, avec un maximum d'environ 18 K/jour près du pôle en été... Ces chiffres sont évidemment liés à la quantité d'ozone présent, et une augmentation de la densité de l'ozone conduirait à une augmentation des températures stratosphérique et mésosphérique, ainsi qu'à des changements possibles dans les positions de la stratopause et la mésopause." (Nota : la température moyenne est de 0°C à 50 km à la stratopause alors que celle de la tropopause est de -50 à -80 suivant la latitude).

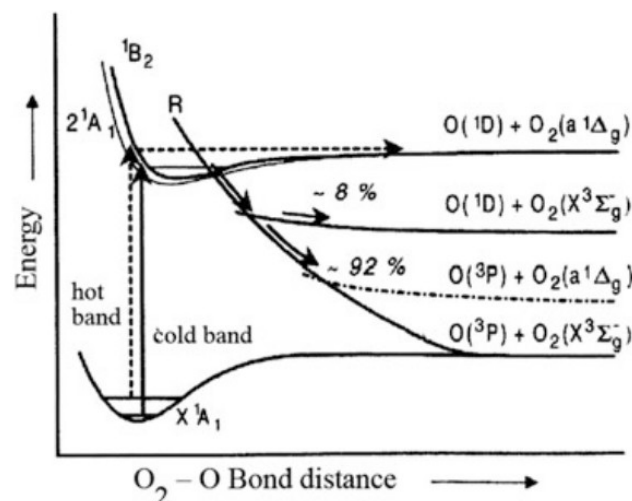


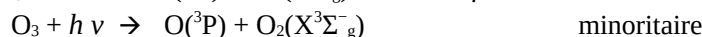
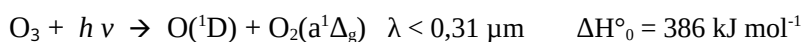
Fig. 6. Courbes schématiques du potentiel d'énergie de O_3 vs écartement entre les entités O_2 et O : montée verticale à l'état électronique excité (de X^1A_1 à $^1\text{B}_2$) et vers la droite, dissociations (Akimoto 2016, p. 80).

- La Fig. 6. donnée dans Akimoto (2016, p.80) schématise le potentiel de l'ozone avec en abscisse la distance d'une liaison de dissociation (d'un O). Les flèches verticales correspondent à la montée "permise" de l'état de

base X^1A_1 * en bas, à l'état électronique excité 1B_2 en haut par absorption de la radiation solaire dans les bandes de Hartley.

* Les molécules polyatomiques ont des termes symboles différents. Pour l'ozone l'état de base s'écrit 1A_1 . Ce qui ne change pas est que le 1 en haut à gauche indique que c'est un singulet (le X devant signifie que c'est l'état de base).

Les principales voies ensuite sont :



"et la production de $O(^1D)$ et $O(^3P)$ se produit dans les rapports 0,9 et 0,1 respectivement".

La courbe de type "R" correspond à une transition non radiative ou traversée induite par collision (Brasseur et Solomon 1986, p. 26) (aussi dite diabatique par oppositions aux surfaces d'énergies potentielles qui sont dites adiabatiques).

▪ Comme on l'a vu plus avant avec l'oxygène atomique, cette production de $O(^1D)$ par l'ozone est d'une grande importance parce $O(^1D)$ réagit promptement avec la vapeur d'eau pour donner deux radicaux hydroxyle $OH^\bullet$, radical qui a un rôle majeur dans la chimie de l'atmosphère.

▪ Dans la troposphère l'ozone a une durée de vie relativement longue, même à température élevée en l'absence d'un catalyseur ou de lumière UV. Bataklijev et al. (2014 tab. 1) donnent comme demie-vie avec la température (expérimental, à l'abri de rayonnement solaire UV) :

température, °C	-50	-35	-25	20	120
demi-vie	3 mois	18 jours	8 jours	3 jours	1,5 heure

▪ Il y a toujours un peu d'ozone dans la troposphère, 15 ppbv à basse altitude dans l'hémisphère Sud, 30 ppbv dans l'hémisphère Nord.

On voit ailleurs (là § III-1 et VI) que sa formation dans la basse atmosphère est un jeu de chaises tournantes impliquant les autres composés de l'oxygène OH_x et NO_x . On y voit aussi que les composés organiques volatiles jouent un grand rôle.

L'ozone réagit avec les alcènes, moins vite que ne le fait $OH^\bullet$ mais O_3 est beaucoup plus abondant que $OH^\bullet$. Enfin, l'ozone est un important gaz à effet de serre (là § I).

▪ Industriellement, de l'ozone est fabriqué en passant des décharges électrique en tubes dans du gaz oxygène O_2 qui donne 10 % d'ozone (1 ou 2 atmosphère, 15-20 kV et 50 ou 500 Hz). Le mélange convient en général pour la plupart des applications industrielles mais peut être concentré par fractionnement (la préparation d'ozone pur est difficile et dangereuse et rarement entreprise). Il peut être produit à moindre concentration par irradiation UV de O_2 .

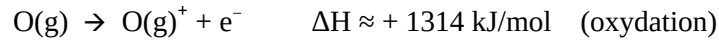
L'ozone est utilisé comme agent blanchissant (cire, huile, textile) et agent déodorant. A basse concentration il est utilisé, en France notamment, pour purifier l'eau potable (évite le goût du chlore et le résiduel se décompose en O_2 peu après le traitement). On connaît l'efficacité de ce gaz pour tuer les bactéries dans les piscines...

L'ozone attaque les matériaux, notamment le caoutchouc. C'est même en mesurant la micro-fissuration de bandes d'élastiques que la concentration d'ozone atmosphérique était étudiée dans les années 1950s (Haagen-Smit et Fox 1954).

--- OXYGÈNE, RÉDOX ---

V. Cations O^+ , $(O_2)^+$

- Il faut une énergie énorme pour oxyder l'oxygène,



ce qui est impossible par voies chimiques, ne peut être obtenu que par moyens physiques (Laffite 1967, p. 76).

- Dans l'atmosphère les ions et électrons sont à une altitude supérieure à environ 60 km, c'est-à-dire dans la mésosphère et on parle parfois de ionosphère pour la haute mésosphère et la basse thermosphère (70 à 100 km). Cela est dû à la fois aux radiations solaires ionisantes, rayons X et UV les plus durs, et à la raréfaction de l'atmosphère, les particules chargées étant très réactives (d'autant plus qu'elles sont proches les unes des autres).

On observe un maximum du cation atomique O^+ autour de l'altitude de 250 km (région F), à peu près en équilibre avec la densité d'électrons, e^- (il n'y a pas d'ions négatifs à ce niveau). L'attraction électrique entre O^+ et e^- empêche les électrons, très légers, de quitter l'atmosphère. Plus bas, entre 120 et 160 km (région E), la gravitation a son effet, et moins d'UV les plus durs, moins de charges pour plus d'atomes d'oxygène, le cation moléculaire $(O_2)^+$ [à ce niveau en quantité sub-égale à $(NO)^+$ ¹ se substitue à O^+ (Wayne 1985, p. 233).

- Nota : il a été possible avec de l'hexafluorure de platine, à partir de O_2 , d'obtenir un sel de **di-oxygenyl**, i.e. avec $(O_2)^+$ (degré d'oxydation + 1/2) comme cation, sel très réactif qui a servi pour l'étude des gaz rares. Des recherches ont toujours lieu parce que $(O_2)^+$ étant un oxydant très fort il doit donner (avec un réducteur donné) un composé très énergétique (propulsion, explosion...).

Anions

"Ajouter un ou deux électrons au dioxygène donne les ions superoxyde O_2^- et peroxyde O_2^{2-} . Comme les électrons ajoutés occupent les orbitales anti-liaison π , le lien devient progressivement plus faible et plus long... Avec la plupart des ions métalliques l'énergie de réseau plus élevée obtenue avec O^{2-} force la disproportionation* des ions O_2^- et O_2^{2-} qui sont plus gros." (Cox 2004, p. 171).

* une réaction entre deux molécules identiques dans laquelle l'un est réduit et l'autre oxydé.

VI. Superoxydes = hyperoxydes, $(O_2)^{-\bullet}$

Nomenclature

$O_2^{-\bullet}$ anion-radical, radical superoxyde (**superoxide anion radical** ; **superoxyde salt**, ex. KO_2). hyperoxo ou superoxydo en ligand (Jeannin et Samuel n.d. p. K 101-5).

- Frimer (1983, p. 455) : " $O_2^{-\bullet}$ diffère de $^3\Sigma_g^-$ et de $^1\Delta_g$ en ce qu'il a trois, non pas deux, électrons dans ses orbitales π^*2p . Cela amène à une situation dans laquelle l'une des deux orbitales dégénérée π^*2p est totalement occupée pendant que la deuxième n'est qu'à moitié pleine... Il doit être noté qu'il ne peut pas y avoir de séparation de Jahn-Teller dans les molécules diatomiques; par conséquent, dans $O_2^{-\bullet}$, les trois électrons π^*2p sont de même énergie." (Fig. 7).

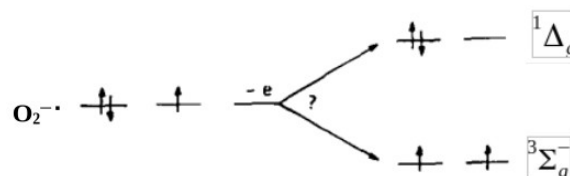
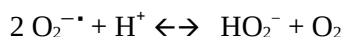


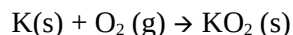
Fig. 7. Orbitales π^*2p (in Frimer 1983, p. 455)

- C'est une molécule considérée être à la fois un radical et un anion. Elle est paramagnétique, n'est stable que jusqu'à 70°C. $O_2^{-\bullet}$ existe dans les eaux naturelles exposées au soleil.

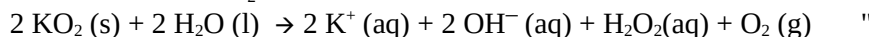
- En présence d'un proton ou d'une source de proton, $O_2^{\cdot -}$ réagit rapidement pour donner de l'oxygène moléculaire et anion hydroperoxyde (Frimer 1983, p. 430) :



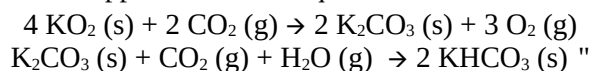
- Ce sont ces superoxydes, plutôt que des oxydes, qui sont le produit normal avec les métaux alcalins les plus lourds, à partir de K (Na donne un peroxyde). Car dans ce cas, gros ions faiblement chargés, le gain d'énergie de réseau n'est pas suffisant pour causer la disproportionation (Cox 2004, p. 171). On trouve donc le superoxyde dans un composé solide comme KO_2 , paramagnétique aussi, et de même avec les rubidium et césium. Ce sont des sels stables jaunes ou oranges.



- Atkins et al. (2010, p. 300 et 301) : "Toutes les variétés d'oxydes sont basiques et réagissent avec l'eau pour donner OH^- par extraction de H^+ de H_2O dans une réaction acide-base de Lewis... :



"Le superoxyde de potassium, KO_2 , absorbe le dioxyde de carbone et libère de l'oxygène. Cette réaction est exploitée pour purifier l'air dans des applications telles que les sous-marins et les appareils de respiration.



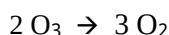
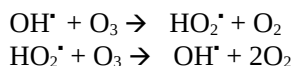
• $HO_2^{\cdot}$ ($HOO^{\cdot}$)

hydrogène pexoxyl/hydroperoxy^{le}, radical perhydroxyle ([hydrogen superoxide](#), [hydroperoxyl radical](#), [hydroperoxy radical](#))

Ce radical hydrogène pexoxyl est plus abondant dans l'atmosphère que l'hydroxyle $OH^{\cdot}$ mais il est moins réactif, plus sélectif dans ses réactions. En chimie de l'atmosphère, on réfère à l'ensemble $OH^{\cdot}$ et $HO_2^{\cdot}$ comme « HOx ».

- Thiébaud (2007, p. 13) : "Principalement HO_2 suscite l'intérêt de part son implication dans l'oxydation des hydrocarbures en combustion de basses températures mais aussi pour son rôle central en chimie de l'atmosphère. On peut notamment mentionner sa responsabilité dans les cycles de destruction de l'ozone stratosphérique ainsi que sa capacité à oxyder les principaux COV de la troposphère de par son couplage avec $OH...$ la haute réactivité du radical HO_2 conduit à de faibles concentrations et à une faible durée de vie."

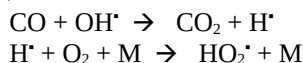
- $HO_2^{\cdot}$ intervient dans la déstabilisation de l'ozone :



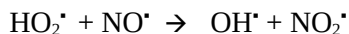
Dans l'équation ci-dessus « HOx » agit comme un catalyseur.

Mais cela peut se terminer par $OH^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2$.

- L'hydroperoxy^{le} peut aussi être formé lors de l'oxydation de CO (Sillman et al. 1990, p. 1838; Jacob 1999, p. 207,) :



Par ailleurs hydrogène et alkyl peroxy^{les} sont les agents oxydants dans l'une des réactions d'oxydation de NO :



une réaction qui, en présence de soleil, conduira à la formation d'ozone à partir de $NO_2^{\cdot}$.

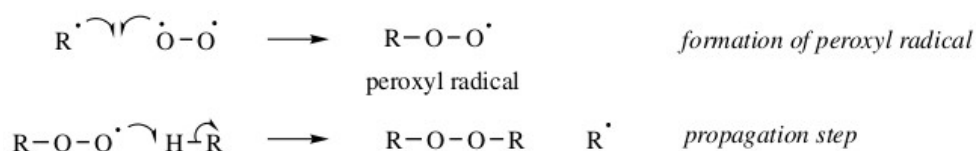
$RO_2^{\cdot}$, $ROO^{\cdot}$

radical peroxy^{le}, [peroxyl radical](#), [peroxy radical](#), [alkylperoxyl](#)

"La seule destinée des radicaux alkyles dans l'air est la réaction avec O_2 :

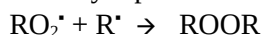


- Dans l'air, lorsqu'une réaction démarre par photolyse ou autre, qui génère des radicaux libres, le dioxygène peut être impliqué dans les étapes de propagation via le radical peroxy^{le} (par ex. Milcent 2007, p. 226) :



- "Dans l'atmosphère, les radicaux peroxy réagissent d'abord avec NO, HO₂ et d'autres RO₂. La réaction avec le radical nitrate NO₃[•], la nuit, a aussi été reconnue récemment comme étant aussi importante." (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 185)

- Ils réagissent donc notamment avec un radical alkyle pour former des peroxydes dialkyles :



"La réaction des alkyles avec les alkyleperoxydes se produit pendant l'auto-oxydation des hydrocarbures à basse pression oxygène et l'importance de cette réaction dépend de l'énergie de stabilisation par résonance du radical R[•]." (Howard 1983, p. 236).

- Au dessus de 300-500°C (dite région de transition) à partir de RO₂[•] se forme HO₂[•] + alcène, plutôt que OH[•] + ether cyclique (sous la transition), et comme HO₂ est beaucoup moins réactif que OH[•], cela termine plutôt la propagation de chaîne (Thiébaud 2007, p. 15).

● Sur le plan biologique, Frimer (1983, p. 429) : "Malgré l'omniprésence des processus un-électron dans la nature, les dommages faits par les radicaux libres présentent un danger sérieux et constant pour les organismes vivants. L'une des sources disponibles de radicaux dans le corps est l'anion radical superoxyde O₂^{•-} qui est formé dans un grand nombre de réactions d'importance biologique dans les processus enzymatiques comme non enzymatiques.", à ce sujet voir [ici](#).

VII. Peroxydes, anion (O₂)²⁻ (peroxide ions)

Nomenclature

- anglaise : **peroxide** ou **peroxyde dianion** pour l'anion (O₂)²⁻, le Collins dictionary, Cremer 1983... : -O-O- **peroxide group**.

L'IUPAC (2005) donne le préfixe **peroxy** (remplacement de -O- par -O-O-) et **peroxo** si c'est en infix (ligand)

- française : anion O₂²⁻ : peroxyde, et peroxo en ligand (Jeannin et Samuel n.d. p. K 101-5).

Le préfixe "per" est pour "plus de" : l'oxyde O²⁻ n'a qu'un atome d'oxygène, ici il y a "plus de" oxygène (2 atomes dans l'anion) donc per-oxyde.

■ Cremer (1983, p. 2) : "Dans la plupart des cas, quand un composé peroxo est formé, son précurseur a été l'oxygène moléculaire. Puisque O₂ est la deuxième molécule dans l'atmosphère en abondance, on pourrait se demander pourquoi une si petite et évanescence quantité est convertie en per- ou poly-oxydes. Quelle force empêche O₂ de polymériser en chaîne et anneaux tenus ensemble par des lien simple O-O ?"

Table 1. Paramètres de liaison des molécules qui contiennent un lien simple X-O

Paramètre	H-O	C-O	N-O	O-O	F-O
énergie de liaison, Kcal/mol	110	84	53	34	44
Différence d'électronégativité ε ₀ - ε _x ^a	1,4	1	0,5	0	- 0,5
Caractère ionique de la liaison, %	18	15	7	0	6

(in Cremer 1983, p. 2)

"Les énergies de liaison moyennes listées en Table 1 indiquent que l'oxygène préfère se lier à H, C, N ou F plutôt qu'à un autre atome O. De fait, cette tendance a été tracée à la différence d'électronégativité des atomes de liaison simple X et O. Plus grande est cette différence, plus le lien est X-O est ionique (Table 1). Puisque la force des liaisons est toujours renforcée par le caractère ionique, les énergies de liaison X-O sont généralement plus grande que le 34 kcal/mol du lien O-O.

Cependant, l'énergie moyenne de la liaison simple O-O est aussi la plus petite quand elle est comparée avec les valeurs pour les liaisons X-X ou X est un atome voisin de la même période ou du même groupe (Table 2). Par exemple, l'énergie du lien C-C est de 50 kcal/m plus élevé que le lien O-O..."(Cremer 1983, p. 3)

Table 2. Paramètres des liaisons des liens simples X-X homonucléaires

Paramètre	H-H	C-C	N-N	O-O	F-F
énergie de liaison, Kcal/mol	104	84	38	34	38
longueur du lien, Å	0,71	1,54	1,47	1,46	1,43

(in Cremer 1983, p. 3)

"... ces anomalies de la liaison O-O sont indicatives de l'effet affaiblissant de la répulsion paire d'électrons libre - paire d'électrons libre. Si la déstabilisation qui vient de cette répulsion de paires libres est abaissée, se produit un renforcement de l'accrochage OO. Cela est le mieux réalisé dans la molécule O₂ ou deux de quatre paires libres ne sont plus localisées sur un atome. Par délocalisation, elles gagnent en caractère liant. Cela explique l'énergie de liaison élevée de O₂ (119,2 kcal/m..) (...)

L'énergie d'atomisation de O₂ est 59,6 kcal par mole-d'atomes, à comparer à 34 kcal par mole-d'atomes pour un polymère d'oxygène. Cela signifie que la polymérisation de O₂ serait endothermique par 26 kcal par mole-d'atomes, ce qui correspond à un changement d'enthalpie libre plus grand que 26 kcal/mole puisque la polymérisation serait accompagnée d'une diminution de l'entropie. Par conséquent, il est peu probable d'avoir des polymères d'oxygène dans la nature.

Le fait que le lien simple O-O puisse être facilement brisé est responsable de la réactivité inhabituelle des composés peroxyo." (Cremer 1983, p. 3).

▪ Ogata et al. (1983, p. 716) : "Les décompositions thermique et photochimique des peroxydes sont similaires, puisque dans les deux cas la réaction primaire est la fission homolytique du lien peroxyde (O-O), qui donne des radicaux oxygènes (RO•, RCOO•, HO•, etc.)."

▪ Zabicky (2006 p. 744, 617) : "Tous les peroxydes sont dangereux et certains d'entre eux sont considérés comme des substances extrêmement dangereuses."; "Dans beaucoup de cas une attention spéciale doit être déployée lorsque des peroxydes sont manipulés, pour éviter des concentrations excessives, une chaleur excessive et un contact avec certains matériaux, de crainte que l'instabilité intrinsèque du peroxyde aboutisse à une détonation ou une déflagration." Un seul, sous forme diluée, atteint le grand public, l'eau oxygénée H₂O₂, les autres restent internes à un domaine spécifique, industrie, agriculture, médecine et recherche.

▪ H₂O₂ (HOOH)

peroxyde d'hydrogène, « eau oxygénée (diluée dans l'eau) », [hydrogen peroxide](#);

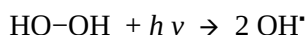
Liquide visqueux transparent (bleu très pâle), se solidifie à - 0,41 °C, ébullition plus haut que l'eau à 150 °C, liens covalent. Comme l'eau c'est un hydride d'oxygène.

▪ Cox (2004, p. 171) : "Le peroxyde covalent le plus simple est le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, que l'on rencontre habituellement dans les solutions aqueuses. Bien qu'il soit raisonnablement stable cinétiquement, il peut agir soit comme agent oxydant (pour donner H₂O) ou comme agent réducteur (pour donner O₂), et beaucoup de métaux de transition catalysent sa décomposition."

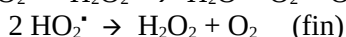
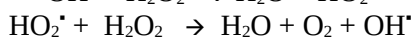
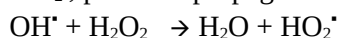
- Henderson (2000, p. 116) : "Le peroxyde d'hydrogène est stable en ce qui concerne la décomposition en hydrogène et oxygène, comme montre sa grande enthalpie négative de formation ($\Delta_f H^\circ = - 187$ kJ/mol); cependant il est instable pour la décomposition en eau et oxygène :



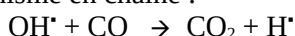
▪ Ogata et al. (1983, p. 720) : "Le peroxyde d'hydrogène montre, du aux liaisons O-O et O-H une absorption continue aux UV, sans pic, s'accroissant avec une diminution de la longueur d'onde. Donc H₂O₂ peut se dissocier en absorbant de la lumière UV... Dans des conditions acide et neutre et de la lumière UV d'une lampe mercure à basse pression (0,254 µm) la photolyse primaire de H₂O₂ donne presque complètement le radical hydroxyle HO•.



Ce dernier réagit avec H₂O₂ pour donner HO₂•, phase de propagation :



La photo décomposition de H₂O₂ est accélérée de façon marquée par la présence de monoxyde de carbone, qui réduit OH• à hydrogène dans un mécanisme en chaîne :



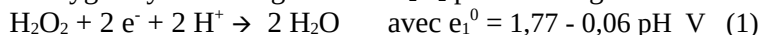


▪ Greenwood et Earnshaw (1997, p. 635), comme le degré d'oxydation de O est intermédiaire entre celui de O₂ et celui de H₂O, on s'attend en milieu aqueux au vu des potentiels de réduction à la dissociation double redox spontanée .



qui se trouve être négligeable en l'absence de catalyseur. Mais elle se produit avec la moindre trace de métal (Pt, Ag, MnO₂) ou d'alcali (dissous d'un conteneur de verre...). Aussi elle est mise en bouteilles plastique avec un stabilisant comme de l'urée. Le peroxyde d'hydrogène concentré doit être manipulé pour cette raison en l'absence de toutes poussière et ions métallique sans quoi il peut se décomposer de manière explosive. Le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé soit comme agent oxydant soit comme agent réducteur (avec formation de O₂).

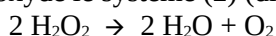
▪ Besson (1976, p. 80) : "L'oxygène y est au degrés -1 et H₂O₂ peut donc agir soit comme oxydant :



soit comme réducteur :

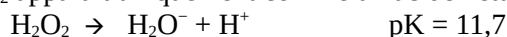


Mais ici, comme $e_1^0 > e_2^0$, le système (1) oxyde le système (2) (dismutation de O(-1)) suivant la réaction :



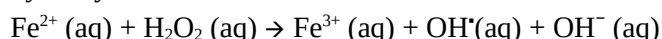
qui n'est autre que la réaction de décomposition spontanée de H₂O₂.

Du point de vue acide-base, H₂O₂ apparaît uniquement comme un acide nettement plus fort que l'eau :



Ses sels sont les peroxydes et ses produits de substitution les peroxocomposés."

▪ Atkins et al. (2010, p. 407) : « Le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions métalliques du bloc d tels que Fe²⁺ pour former le radical hydroxyle dans la réaction de Fenton :



Le Fe³⁺ produit peut réagir avec un second H₂O₂ pour régénérer Fe²⁺, aussi la production du radical hydroxyl est catalytique. Le radical hydroxyle est un des agents d'oxydation les plus forts que l'on connaisse (E° = + 2,85 V) et la réaction est utilisée pour oxyder la matière organique. Dans les cellules vivantes, sa réaction avec l'ADN a des conséquences létales potentielles.».

Le peroxyde d'hydrogène est de plus en plus utilisé plutôt que les blanchissants chlore et eau de javel car il n'en résulte que de l'eau et de l'oxygène : pour le blanchiment du papier, pâte de bois, contre l'encre du papier recyclé, des huiles, des cires... Il est utilisé pour traiter les eaux usées. Il sert aussi pour l'époxydation (transfert d'un O sur une double liaison -C=C- qui forme un anneau -COC-) de l'huile de soja et de lin pour produire des plastifiants et stabilisants dans l'industrie du plastique. Il sert aussi comme combustible de propulsion pour torpilles et missiles. Zabicky (2006 p. 617) : "La production mondiale annuelle de peroxyde d'hydrogène et ses dérivés organiques est estimée à environ 1,5 million de tonnes."

▪ (HO₂)⁻, -(H-O-O)⁻¹

Hydrogenodioxyde, groupe hydroperoxyde

Zabicky (2006 p. 744, 672) : "*Le terme hydroperoxyde peut référer de manière lâche à tous les composés qui portent le groupe -OOH, comme c'est le cas de H₂O₂...*"

- Howard (1983, p. 247) "Les hydroperoxydes sont les produits principaux de l'auto-oxydation des composés organiques avec des atomes d'hydrogènes extractibles (RH) à des températures en dessous de 150-200°C et sont des intermédiaires clé dans beaucoup d'oxydation à plus haute température. Ils sont produits dans la réaction de propagation qui contrôle leur taux :



▪ ROOH

hydroperoxyalkyle, [hydroperoxides](#)

- Thiébaud (2007, p. 14), composés essentiellement secondaires. Se forment par isomérisation de RO₂^{••} à l'état excité. C'est un intermédiaire majeur dans de nombreux travaux de modélisation de l'oxydation des hydrocarbures.

- Thiébaud (2007, p. 19), dans l'atmosphère il peut se former par réaction entre HO₂[•] + RO₂[•], et peut rendre OH[•] par photolyse. Il peut être dégradé par réaction avec OH[•] et se déposer au sol.

- Picquet-Varrault (n.d. p. 62). Les principaux dans l'atmosphère sont CH₃OOH méthyl hydroperoxyde (MHP), CH₂(OH)-OOH hydroxy-méthyl hydroperoxyde (HMHP), CH₂CH₂OOH ethyl hydroperoxyde (EHP), issus de l'oxydation de COVs dans les zones pauvres en NO_x.

▪ Howard (1983, p. 248) "Le lien O–O est le lien le plus faible dans un hydroperoxyde et l'homolyse (qu'elle soit thermique ou photochimique) donne un **alkoxy**le et un **hydroxyle** :

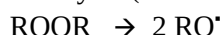


▪ ROOR, R₂O₂, ROOR'

peroxydes dialkyles (**dialkyl peroxide, organic peroxides, peroxide salts**).

Zabicky (2006 p. 705, 708) : "*Peroxydes di-alkyles... .. présence de l'entité –C–OO–C...*"

On a vu dans les hyperoxydes/superoxydes que les peroxydes di-alkyles sont formés notamment par réaction homolytique d'un radical alkyle avec un radical peroxy (R' + RO₂• → ROOR). Le lien le plus faible dans un peroxyde di-alkyles (par exemple le diméthyle peroxyde CH₃O₂CH₃) est toujours ce lien O-O et par la chaleur ou la photolyse il donne des radicaux **alkoxy**les (Howard 1983, p. 237) :



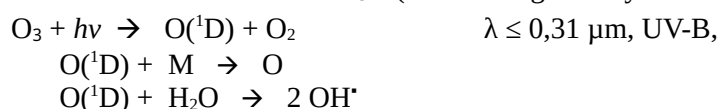
▪ OH•

hydroxyle, radical (gaz) (**hydroxyl radical**)

Nombre impair d'électrons : 6 électrons de valence pour l'oxygène et un pour l'hydrogène, total 7, il reste un électron célibataire sur l'oxygène.

C'est dans les années 1950s qu'a été identifié le radical hydroxyle, OH•, l'un des oxydants les plus puissants connus, E = + 2,85 V, hautement réactif.

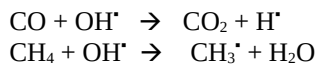
La production majoritaire de l'hydroxyle, OH• est, on en a parlé plus avant avec l'ozone et l'oxygène atomique, en tant que produit de réaction entre O et H₂O (avec un degré d'oxydation donc intermédiaire) :



La plupart de O(^1D) produit est simplement éteint par N₂ ou O₂ (ci-dessus l'équation du milieu, "M" atome quelconque). Mais la réaction avec la vapeur d'eau [exothermique] est si rapide qu'il y a assez de O(^1D) qui réagit avec pour que cette réaction soit la source majeure de OH• dans l'atmosphère. L'estimation officielle, acquise dans les années 1970s, est qu'il y a en moyenne ~ 10⁶ molécules OH• par cm³ pendant les heures de la journée, et plus abondant sous les tropiques où il y a plus d'UV.

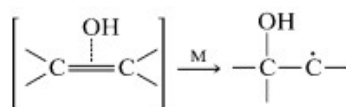
La production de O(^1D) est considérablement plus importante dans la stratosphère. Mais pour ce qui concerne OH•, cela est compensé par la concentration en vapeur d'eau dont le rapport de mélange est 100 à 1000 fois plus élevé dans la troposphère (Jacob 1999, p. 201).

▪ Le radical OH• ne réagit pas avec N₂, O₂, H₂O, CO₂. Mais il réagit avec la plupart des gaz traces de l'atmosphère, principalement CO et CH₄ naturels et anthropiques (mais pas N₂O ni les chlorofluorocarbones). Aussi sa durée de vie, parce que "déjà" il a réagi avec quelque chose, est d'une fraction de seconde.



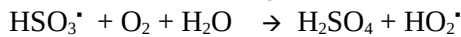
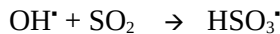
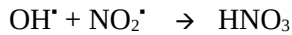
Dans chacun des deux cas, avec un autre radical formé, il ne s'agit que d'une équation de départ. Il s'en suit plusieurs chaînes d'oxydation possibles aux résultats finaux différents (pour CO elles peuvent aboutir en CO₂ + O₃ ou en CO₂ + O₂ ou en N₂O₃ ou en CO₂ seul, OH• étant perdu ou pas; pour CH₄ notamment en formaldéhyde H₂C=O et H₂O avec O₃ ou O₂). Souvent c'est la présence d'un oxyde d'azote qui décidera de la chaîne suivie (Crutzen et Zimmermann 1991).

OH• réagit aussi vivement avec les alcènes (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 193) :



L'hydroxyle, OH• est reconnu comme l'oxydant majeur primaire diurne dans la troposphère, considéré comme le grand nettoyeur de l'atmosphère (Crutzen et Zimmermann 1991; Seinfeld et Pandis 2016, p. 176-8, p. 78). On voit ailleurs que c'est un élément majeur dans la production d'ozone ([là](#) § III-2 et VI).

- Atkins et al (2010, p. 410) écrivent qu'il est aussi agent dans l'acidité de la pluie via les réactions :



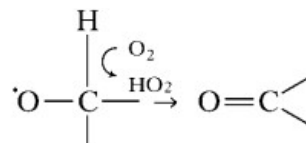
• RO[•]

radical **alkoxy**le = alcoxy (alkoxyl radical, alkoxy radical),

exemple : CH₃O[•] (= méthoxy, MeO[•]), C₂H₅O[•] (= éthoxy, EtO[•]) ou le radical 2-pentoxy :

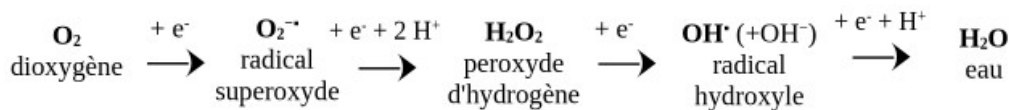


Les radicaux **alkoxy**les/alcoxyes résultent de la réaction de RO₂[•] avec NO ou un autre RO₂. Leur destinée est une réaction avec O₂, la décomposition ou l'isomérisation. Dans le cas de O₂, si le carbone sur lequel l'oxygène **alkoxy**le est accroché a aussi un hydrogène, il peut être capté pour donner H₂O et un composé carbonyle (cétone), Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 188) :



• Biologie

En dehors des anaérobies et aérotolestants, les animaux, plantes et bactéries ont besoin de dioxygène pour produire de l'énergie en oxydant leur nourriture organique ($\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$). Comme cela se fait par étape avec des enzymes, cela passe par des molécules de degré de réduction intermédiaire.



Les radicaux libres centrés sur l'oxygène :

O₂^{•-}, radical superoxyde,
HO₂[•], radical perhydroxyle
OH[•], radical hydroxyle,
RO₂[•], radical peroxyde,
RO[•], radical alkoxyle/alcoxye

sont de la plus grande importance. Un non contrôle, excès, de leur présence produit des dommages oxydants aux macromolécules comme l'ADN, lipides et protéines qui peuvent perturber considérablement la machinerie cellulaire, voir [ici](#).

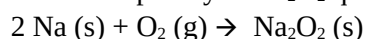
• Chimie minérale

- Atkins et al. (2010, p. 409), « Les métaux alcalins et alcalino-terreux forment souvent des peroxydes ou superoxydes, mais les peroxydes et superoxydes des autres métaux sont rares. ». Chez les alcalino-terreux les peroxydes BaO₂, SrO₂ peuvent être obtenus à température et pression élevées.

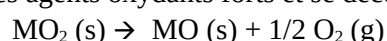
Laffite (1967, p. 86) : "L'oxygène peut conduire à des produits peroxydés : l'oxyde normal du baryum est BaO; à 500 °C, il donne un peroxyde : $\text{BaO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2$.

(Atkins et al idem p. 300), chez les alcalins, sachant que « tous les éléments du groupe 1 réagissent vigoureusement avec l'oxygène » ; « il n'y a que le Li qui forme un oxyde normal en réaction directe avec l'oxygène ; Na forme le peroxyde et les éléments plus lourds forment les superoxydes. »

« Le sodium réagit avec l'oxygène pour donner le peroxyde Na₂O₂ qui contient l'ion peroxyde O₂²⁻ :



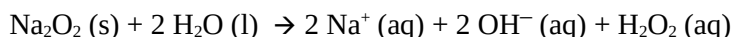
(idem p. 316) Tous les peroxydes sont des agents oxydants forts et se décomposent en l'oxyde [ex. type Mg] :



(idem p. 301) "La tendance des peroxydes ou superoxydes à se décomposer en oxyde peut être expliquée en examinant les enthalpies de réseau du composé... l'enthalpie de réseau est inversement proportionnelle à la somme des rayons ioniques. Par conséquent, comme l'ion O^{2-} [oxyde] est plus petit que O_2^{2-} [peroxyde] ou O_2^- [superoxyde/], l'enthalpie de réseau de tout oxyde est plus grande que celle des peroxydes et superoxydes correspondant. »

(idem p. 316) "Le peroxyde de magnésium, MgO_2 est ... le peroxyde le moins stable et est utilisé comme source d'oxygène in situ dans une série d'applications, incluant la bio-remédiation pour nettoyer les voies d'eau polluées. »

▪ Atkins et al. (2010, p. 300). Toutes les variétés d'oxydes sont basiques et réagissent avec l'eau pour donner OH^- par extraction de H^+ de H_2O dans une réaction acide-base de Lewis :



... le peroxyde réagit par transfert de proton de H_2O . La formation initiale de 'superoxyde d'hydrogène' par transfert de proton à l'ion superoxyde est suivi immédiatement par la dissociation de HO_2 en O_2 et H_2O_2 ."

VIII. Oxydes, anion O^{2-}

VIII-1. Propriétés de base dont découle l'activité chimique

"Il faut dépenser une énergie énorme pour placer deux électrons supplémentaires sur la couche de valence de l'oxygène [neutre] et atteindre ainsi la structure électronique du néon :



Et pourtant l'état d'oxydation de très loin le plus commun de l'oxygène est -II : l'ion oxyde O^{2-} . Sous cette forme, avec deux électrons de plus, la couche électronique externe est pleine comme dans le gaz rare proche, le néon.

La valeur du rayon ionique O^{2-} a été prise comme standard à 140 pm, et tous les autres rayons ioniques en sont dérivés (Greenwood et Earnshaw 1997, p. 605).

Les **oxydes** sont **connus pour pratiquement tous les éléments de la table périodique** sauf pour les gaz nobles légers. Leur propriétés vont de CO , difficilement condensable, point d'ébullition $-191,5^\circ C$ aux oxydes réfractaires tels que ZrO_2 , point de fusion $3265^\circ C$, point d'ébullition $4850^\circ C$. De même certains sont excellent isolants électrique comme MgO , d'autres semiconducteurs comme NiO et d'autres bon conducteurs comme ReO_3 .

▪ Greenwood et Earnshaw (1997, p. 641). « La classification acide-base tourne essentiellement sur les propriétés des hydroxydes en solution aqueuse, puisque les oxydes eux-mêmes ne sont pas solubles en tant que tel. Les oxydes peuvent être :

- acides : e.g. la plupart des oxydes d'éléments non métalliques (CO_2 , NO_2 , P_4O_{10} , SO_3 , etc.) ;
- basiques : e.g. les oxydes des éléments électropositifs (Na_2O , CaO , Tl_2O , L_2O_3 , etc.) ;
- amphotériques : oxydes d'éléments moins électropositifs (BeO , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , etc.) ;
- neutres : les oxydes qui n'interagissent pas avec l'eau ou les solutions aqueuses acide et basiques (CO , NO , etc.). » (Greenwood et Earnshaw 1997, p. 640).

▪ Les oxydes sont donc si variés ! Comment aborder ça ? Pour le lien entre tout ça on reproduit ci-dessous le cours de chimie minérale de M. Laffite (1967) pour son caractère pédagogique salvateur.

Cours Laffite (1967), sauf indiqué

"... Lavoisier... a donné son nom au gaz qui permet la combustion, après avoir expliqué celle-ci. Le mot oxygène signifie proprement « générateur d'acide », car Lavoisier pensait que tous les acides contenaient de l'oxygène;" (p. 71).

▪ Si l'on par de l'oxygène, ubiquiste dans l'atmosphère, deux faits importants gouvernent son activité chimique :

1. La molécule est très stable, puisque la synthèse est très exothermique :



(dans l'autre sens, des éclairs pourront la dissocier)

2. Il manque 2 électrons à sa couche de valence, qui comporte 4 cases

- a) Ces deux électrons peuvent être apportés par un donneur, ce qui conduit à des oxydes ioniques (ions O^{2-}).
- b) On peut avoir formation de 2 liaisons covalentes, ce qui donne des oxydes covalents (exemple : H_2O).
- c) On peut avoir formation d'une double liaison, exemple CO_2 : $O=C=O$.
- d) On peut avoir partage de 2 électrons importés et formation d'un liaison covalente (exemple OH^-).
- e) Les doublets non engagés dans les liaisons précédentes peuvent enfin permettre la réalisation de liaisons covalentes supplémentaires. On ne pourra toutefois pas dépasser quatre liaisons covalentes puisque la couche de valence ne comporte que quatre cases (exemple : H_3O^+ , proton mono-hydraté dont l'existence est sûre à l'état solide).

▪ "Il faut dépenser une énergie énorme pour placer deux électrons supplémentaires sur la couche de valence et atteindre ainsi la structure électronique du néon :



Il ne faut pas s'étonner si seuls donnent des oxydes ioniques les éléments qui pourront fournir cette énergie : on rencontrera donc sûrement beaucoup d'oxydes covalents." On aura donc des oxydes ioniques dans certains cas, des oxydes covalents quand on ne disposera pas d'une énergie suffisante pour assurer l'ionisation.

Dans tous les cas, l'oxygène est un oxydant, puisqu'il accapare des électrons pour saturer sa couche de valence (l'action sur le fluor est l'exception). On dit que l'oxygène est un *excellent oxydant*."

• Laffite (1967, p. 131) : "**les oxydes** des éléments de la droite de la classification [ex. SO_2] sont acides, les éléments de gauche basiques [ex. MgO] et entre eux [ex. CO_2] on a une progression régulière du caractère acido-basique... composés oxygénés ont des caractéristiques qui dépendent énormément de la nature de l'élément lié à l'oxygène.

Nature de la liaison (p. 132)

La liaison ne peut être ionique qu'avec les éléments dont l'électronégativité est suffisamment différente de celle, 3,5, de l'oxygène. Celui-ci est à droite de la classification des éléments : ce n'est qu'avec les éléments suffisamment à gauche qu'on peut avoir des oxydes ioniques...

Si l'on tenait absolument à classer les composés oxygénés binaires en groupes distincts, on pourrait dire que sont ioniques ceux formés avec les éléments d'électronégativité inférieure à 1,8 (à condition que la valence ne dépasse pas 3, pour ceux susceptibles de monter jusque là), que sont covalents ceux formés avec les éléments d'électronégativité supérieure à 2,1 et pour les autres si la valence dépasse 4. Il est difficile de faire entrer dans l'un ou l'autre de ces deux groupes les oxydes des éléments d'électronégativité voisine de 2...

Pratiquement tous les éléments s et d donnent des oxydes ioniques.

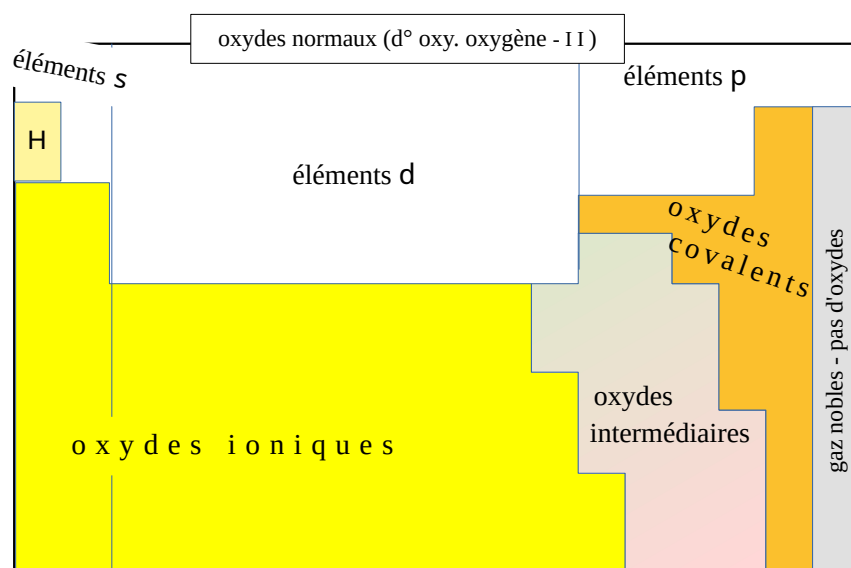


Fig. 8. "Les oxydes normaux (degré d'oxydation de l'oxygène - II; d'après Laffite 1967, p. 132)

(p. 133). "même les oxydes covalents sont appelés oxydes... D'après les règles admises internationalement, sont des oxydes tous les composés oxygénés pourvu que l'électronégativité de l'élément associé à l'oxygène soit inférieure à celle de l'oxygène : c'est toujours le cas sauf avec le fluor; on parle alors de fluorure d'oxygène.

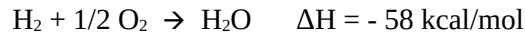
Tout ceci concerne les oxydes normaux d'un élément quelconque, c'est-à-dire ceux pour lesquels l'oxygène a pour degré d'oxydation - II et l'élément E + 2y/x, si l'oxyde a pour formule E_xO_y ."

VIII-2. Combinaisons de l'oxygène avec les autres corps simples (p. 80)

"Malgré la très grande stabilité de la molécule, l'oxygène réagit sur presque tous les corps simples; deux exceptions : l'or... ne donne pas d'oxyde et l'azote n'en donne pas non plus dans les conditions habituelles (c'est pour cela qu'oxygène et azote peuvent coexister sans danger dans l'air que nous respirons"). Cette facilité à réagir ne peut être due qu'à une récupération d'énergie d'autre part : il faut que la formation de liaisons dans le processus soit très exothermique pour compenser la grande endothermicité de la destruction de la molécule d'oxygène.

• **Formation de l'eau par action sur l'oxygène.**

"ce qu'on peut schématiser selon :



[On sait expérimentalement, par calorimétrie qu'elle dégage 58 kcal/mole]

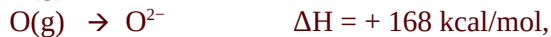
Nous ne nous soucierons pas pour l'instant du **mécanisme réel** de cette **réaction en chaîne**, car nous ne parlerons que d'enthalpie de réaction et que la **loi de Hess** nous permet d'ignorer les étapes intermédiaires (quel que soit le chemin suivi pour aller d'un état A à un état B, **le ΔH total est le même**).

Il donne alors (via des figures) :

enthalpies de réaction intéressant la chimie de l'hydrogène, ionisation :

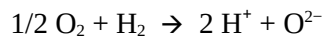


enthalpies de réaction intéressant la chimie de l'oxygène, ionisation :



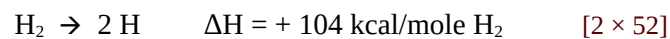
Nota : pour passer de kcal/mol à kJ/mol il faut multiplier par 4,185

"Un simple coup d'œil aux enthalpies de réaction suffit pour se rendre compte que l'eau n'est sûrement pas un composé ionique, car la réaction :



correspondrait à un ΔH très défavorable, somme de 3 termes : (227 + 2 × 365 + un terme négatif dû au rapprochement des 3 ions qu'on peut calculer à l'aide de la loi de Coulomb)

Il se forme en réalité deux liaisons covalentes entre l'atome d'oxygène et chacun des atomes d'hydrogène, ainsi que vous le savez. Ces deux liaisons sont très stables, étant donné leur caractère très exothermique déduit des données précédentes et de la mesure calorimétrique de la chaleur de formation de l'eau :



Il en résulte que la réaction :



est exothermique :

$$\Delta H = - 163 - 58 = - 221 \text{ kcal/mol} \quad [\text{les 58 de calorimétrie mentionné au début}]$$

On peut admettre que chaque liaison O-H intervient pour moitié, soit - 110,5 kcal/mol. (462 kJ/mol)

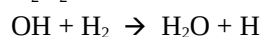
Il est ainsi possible de déterminer la stabilité de toutes les liaisons. Celle que nous venons de calculer a **une très grande stabilité**, car elle est très exothermique. Elle permet d'expliquer que deux molécules aussi stables que l'oxygène et l'hydrogène puissent réagir, puisque l'énergie nécessaire pour détruire les molécules initiales est largement récupérée par l'édification de la nouvelle molécule. Il ne faudrait pas croire que ce que nous venons de dire signifie que la molécule est d'abord dissociée en atomes et que ceux-ci se ré-associent différemment dans une seconde étape. En fait la nature choisit des étapes successives demandant beaucoup moins d'énergie que la première de celle-là, étapes dont le résultat global est le seul donné généralement :



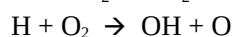
On place à gauche de la flèche les produits initiaux et à droite le produit final obtenu quand tout est terminé. La flèche symbolise (!) tout ce qui se passe entre temps, c'est-à-dire toutes les étapes intermédiaires. **Dans la plupart des réactions chimiques, on ignore ces étapes**, mais ici de très nombreuses expériences ont permis aux cinéticiens de se mettre d'accord sur la suite des étapes ci-dessous, qui **constituent une réaction en chaîne**. M est une molécule non précisée.



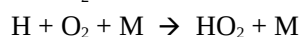
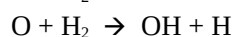
(H₂O₂ peroxyde d'hydrogène)



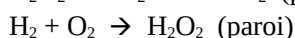
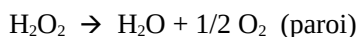
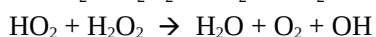
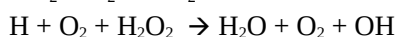
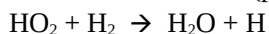
(OH• radical hydroxyle)



(H• radical hydrogène)



(HO₂• radical hydrogène peroxy)

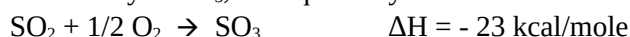


La réaction de **combustion** de l'hydrogène est dite **radicalaire**, parce qu'interviennent des radicaux ($\text{OH}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$, $\text{H}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$). La simple lecture de la suite des étapes qui la constitue vous suffira à réaliser que tout n'est pas toujours aussi simple qu'on voudrait bien le croire. Il n'est pas question de retenir un tel processus par cœur, mais simplement de réaliser que si, un jour, je vous donne un processus ne comportant qu'une ou deux étapes, vous pourrez sans doute en conclure qu'il s'agit de la ou des deux étapes les plus lentes du processus. **Les étapes lentes** sont les seules qui soient faciles à déterminer et **sont, la plupart du temps, les seules connues**. Ce sont d'ailleurs les plus importantes (dans la mesure où l'on est pressé), puisque ce sont elles qui limitent la vitesses du processus total."

• (p. 82-84) "L'oxygène agit... **sur les autres corps simples** de la même colonne que lui : soufre, sélénium, tellure; ils brûlent tous dans l'oxygène, par exemple :



On n'obtient pratiquement pas de trioxyde SO_3 , bien que sa synthèse soit très exothermique :



car la réaction est très lente. Pour la réaliser, on accélère à l'aide d'un catalyseur approprié, à des températures comprises entre 400 et 700°C.

• Dans la colonne de l'azote [**celle à gauche de O**], seul celui-ci ne brûle pas dans l'oxygène. Le phosphore donne deux oxydes :



suivant que la combustion est faite ou non en présence d'une quantité suffisante d'oxygène pour oxyder au maximum le phosphore.

Vous remarquerez la très grande exothermicité de la première réaction, qui indique la très grande stabilité de l'édifice P_4O_{10} formé. Au point de vue structural, chaque atome de phosphore est entouré de 4 atomes d'oxygène formant un tétraèdre. Toute la chimie du phosphore est dominée par cette capacité à former de tels tétraèdres PO_4 , et des chaînes $\text{P-O-P-O}...$

On peut réaliser la synthèse d'oxydes d'azote, mais pas dans les conditions normales. La synthèse de NO par exemple est très endothermique et doit, conformément aux lois de l'équilibre, être effectuée à très haute température :

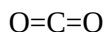


Cette réaction est encore très incomplète à 5000 °C et l'on doit tremper brutalement les gaz si l'on veut avoir du NO métastable à la température ordinaire.

Le carbone, le silicium brûlent dans l'oxygène, par exemple :

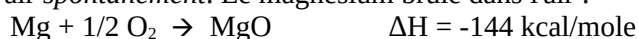


pour former du gaz carbonique, comportant deux doubles liaisons :



Tous les oxydes précédents sont des oxydes covalents, à un titre équivalent à celui de l'eau, même si la liaison est plus ou moins polarisée selon les affinités électroniques des éléments liés, qu'ils fassent intervenir une ou plusieurs liaisons.

• Avec les **éléments d et s**, on a aussi des oxydes, par actions de l'oxygène. Mais ces oxydes sont généralement plus lents à se former, sauf dans le cas du césium qui - de tous ces derniers - est le seul à pouvoir s'enflammer dans l'air *spontanément*. Le magnésium brûle dans l'air :



La réaction est très exothermique et les calories dégagées portent les particules solides d'oxyde formé MgO jusqu'à une incandescence extrêmement vive mise à profit par les photographes (lampes flash).

Le fer s'oxyde beaucoup plus lentement, le cuivre, le nickel aussi. L'oxydation de l'aluminium est rapidement stoppée par la constitution d'un film d'oxyde Al_2O_3 à la surface du métal, film qui est une barrière infranchissable pour la poursuite de la réaction. La constitution des oxydes de fer et de nickel, par contre, permet la poursuite de l'attaque grâce à un phénomène de diffusion dans la couche d'oxyde.

C'est la première fois que nous voyons un tel facteur limiter aussi fortement une réaction. La réaction :



est beaucoup plus exothermique que l'oxydation du nickel :



même après avoir rendu les chiffres comparables en divisant le premier par 5 est le second par 2.

C'est un fait que les réactions mettant en jeu des solides possèdent des facteurs extrêmement limitants qui n'existent pas dans les réactions où seuls interviennent des gaz et qui existent à un degré moindre pour les liquides où la structure est beaucoup moins rigides.

Pratiquement tous les oxydes des éléments s et d sont des oxydes ioniques alors que les oxydes des éléments p sont covalents...

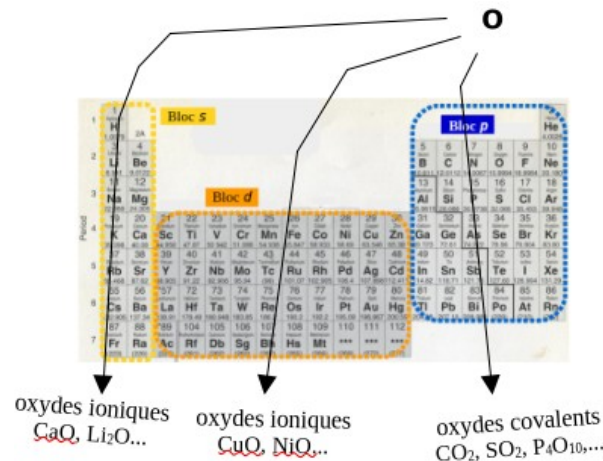


Fig. 9. "Les deux types d'oxydes" (dessiné suivant Laffite 1967 p. 85).

Dans ce qui suit, nous aurons l'occasion de nuancer ce jugement un peu brutal.

Tableau (rappel) : la nature des sous-couches électroniques de valence, s, p, d, f définit des "blocs" dans la table périodique.

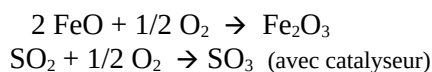
Dans le bloc s les électrons de valence sont uniquement ceux de la couche s la plus externe,

Dans le bloc p la couche p la plus externe se remplit,

Dans le bloc d dit éléments de transition, la couche d la plus externe se remplit

● Réaction de l'oxygène vis-à-vis de quelques composés (p. 85)

L'oxygène... réagit sur de nombreux composés contenant des éléments non complètement oxydés, en les oxydant davantage. C'est ainsi que :



L'oxygène de l'air suffit à oxyder l'alcool éthylique en acide acétique à la température ordinaire, si l'on dispose d'un catalyseur approprié (*micoderma aceti*) :



L'hémoglobine s'oxyde en oxyhémoglobine. Mais je m'arrête de progresser dans cette voie, car nous avons décidé de faire ensemble de la chimie minérale. Or je rentrais dans le domaine de la chimie organique et même de la chimie biologique. Je ne l'ai d'ailleurs pas fait sans arrière pensée : je voulais ainsi créer l'occasion de vous dire qu'il n'y a qu'une chimie, qui ne connaît pas de frontières ...

En Résumé... l'oxygène est un excellent oxydant. Il n'oxyde toutefois pas les fluorures, preuve qu'il n'est pas capable de prendre les électrons à ces derniers... Comme en fait le fluor est capable de prendre des électrons à l'oxygène, c'est le fluor qui est le plus oxydant des deux. L'oxygène est par contre capable d'oxyder tous les autres éléments. S'il ne le fait pas parfois, c'est que la réaction est trop lente pour être perceptible : un catalyseur ou un chauffage suffisent à faire démarrer la réaction."

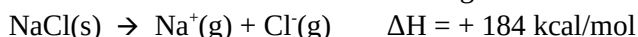
VIII-3. État des oxydes des éléments s et p en conditions normales (p. 133-39)

"Je vous rappelle qu'il faut une énergie énorme pour former un ion à partir d'oxygène moléculaire, en tout 227 kcal/mol,

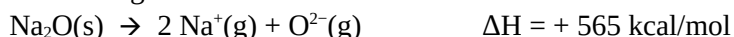
(p. 77 :) Pour faire l'ion oxyde O^{2-} à partir d'oxygène moléculaire O_2 , il faut $118/2 + 168 = 227$ kcal/mol :



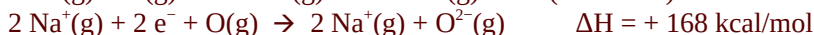
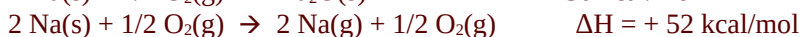
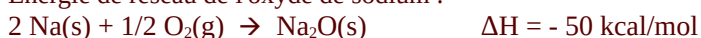
à quoi il faut encore ajouter l'enthalpie de vaporisation et le potentiel de l'élément associé nécessaire pour former le cation. Dans le cas du sodium, il faut par exemple 144 kcal/mol. Ce n'est donc que grâce à une énergie réticulaire très grande que des oxydes solides ioniques peuvent exister. Nous avons vu (p. 105) comment on pouvait déterminer cette énergie réticulaire, à l'aide de la mesure calorimétrique de l'enthalpie de formation de l'oxyde formé. Pour le chlorure de sodium... l'énergie réticulaire est égale à + 184 kcal/mol :



Pour l'oxyde de sodium de Na_2O , dont l'enthalpie de formation mesurée calorimétriquement est égale à - 50 kcal/mol, l'énergie réticulaire est égale à + 565 kcal/mol :



Énergie de réseau de l'oxyde de sodium :



$$50 + 52 + 59 + 236 + 168 = 565$$

Dans ces deux exemples, on obtient des composés solides, formés d'arrangement réguliers de cations et d'anions : ceux-ci se rangent de manière à s'entourer autant que possible d'ions de signe différents, pour une raison électrostatique évidente. **L'énergie réticulaire est en fait le gain d'énergie potentielle du système** dû à l'attraction des charges ioniques de signe contraire : elle est donc d'autant plus grande que la charge des ions est plus grande : il semble donc que des ions de charge importante augmenteront la stabilité des composés ioniques. C'est ainsi que l'oxyde de magnésium, MgO , constitué d'ions Mg^{2+} et d'ions oxydes O^{2-} est plus stable que le chlorure de sodium. Son enthalpie de formation est de - 143 kcal/mol contre - 98 kcal/mol pour le chlorure de sodium et il fond à 2 800°C alors que le chlorure de sodium fond à 808°C. En fait ça n'est pas toujours le cas, car plus la charge de l'ion à former doit être grande, plus grand est aussi le potentiel d'ionisation qui intervient en sens contraire.

- Tous les oxydes ioniques sont des solides, mais l'inverse n'est pas forcément vrai : parmi les oxydes solides il y en a qui ne sont pas ioniques mais covalents. Tels sont les cas de la silice SiO_2 , de l'anhydride phosphorique P_2O_5 , dont les formules ne représentent pas la composition d'une molécule, mais indiquent seulement la stœchiométrie, c'est-à-dire le rapport des nombres d'atomes des deux espèces. Sont solides dans les conditions normales les oxydes covalents comportant un très grand nombre d'atomes par molécule. Le solide P_2O_5 est fait des molécules discrètes P_4O_{10} liées les unes aux autres par des forces de Van der Waals, c'est-à-dire faiblement comme il est attesté par la température relativement très basse à laquelle elles se séparent les unes des autres suivant un processus de sublimation : 360°C sous 1 atm...

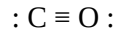
La silice n'est pas faite de molécules discrètes : l'ensemble d'un cristal de cristobalite (un variété allotropique de la silice) est fait d'une seule molécule comportant deux fois plus d'atomes d'oxygène que d'atomes de silicium, d'où la formule SiO_2 . A chaque atome de silicium sont liés 4 atomes d'oxygène formant un tétraèdre centré sur l'atome de silicium. Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium. La liaison est en fait assez loin d'être purement covalente, sans être purement ionique (électro-négativité du silicium : 1,8) de sorte que la température de fusion de la cristobalite est 1710°C, nettement plus élevée que pour un composé moléculaire, intermédiaire entre un composé ionique et un composé tridimensionnel purement covalent comme le diamant dont l'arrangement cristallin est le même.

- Presque tous les **oxydes covalents** sont formés de molécules ne comportant qu'un petit nombre d'atomes : ils sont donc gazeux dans les conditions normales : CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , Cl_2O par exemple. N_2O_3 est un liquide bleu foncé bouillant à 3,5°C.

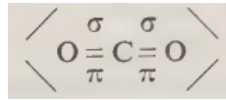
Ceux qui comportent un nombre un peu plus grand d'atomes par molécule sont liquides dans les conditions normales : Cl_2O_7 , N_2O_4 par exemple.

Il est intéressant de se pencher sur la structure particulière de quelques uns de ces oxydes covalents normalement liquides ou gazeux, à la fois parce que cela illustrera les connaissances... sur la liaison chimique et parce que cela permettra de comprendre leur réactivité chimique.

L'oxyde de carbone CO comporte $4 + 6 = 10$ électrons de valence par molécule. Celle-ci est celle d'azote N_2 sont isoélectroniques. les deux atomes sont liés par une triple liaison, dans les deux cas (un liaison σ et deux liaisons π) !

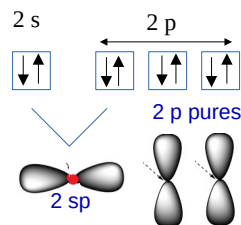


Leur structure à l'état solide est la même et leurs points de fusion et d'ébullition pratiquement identiques. L'anhydride carbonique CO_2 est une molécule linéaire :

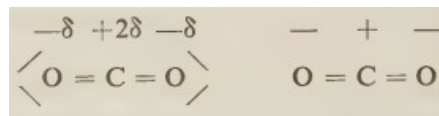


anhydride, Pt Robert : de anhydre et (a)cide : composé obtenu par déshydratation totale d'un acide. Nota $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$

comportant deux doubles liaisons (un liaison σ et une liaison π). Les deux liaisons σ sont hybridées (sp), entraînant la linéarité de la molécule.



La molécule n'a pas de moment dipolaire, par raison de symétrie, mais le caractère très électronégatif de l'oxygène entraîne une répartition des charges électriques schématisées par les crochets équivalents :



Cette remarque vous permettra de comprendre le comportement chimique essentiel du gaz carbonique.

Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux est insaturé au point de vue électronique : il lui manque deux électrons. D'autre part la molécule dispose de doublets non engagés dans des liaisons; parmi ceux-ci, le plus disponible pour une liaison supplémentaire éventuelle est celui qui est sur l'atome le moins électronégatif, l'atome de soufre...

J'ai laissé pour la fin de cette étude des oxydes covalents le problème des oxydes de l'azote. Ceux-ci sont nombreux, tous endothermiques; les plus importants dans la pratique sont NO et NO_2 . Ils soulèvent de délicats problèmes de structure électronique... appelant seulement votre attention sur le nombre impair des électrons de valence... Tous deux sont susceptibles de se dimériser, donnant N_2O_2 et N_2O_4 .

VIII-4. État des oxydes des éléments d en conditions normales (p. 139)

... pour les éléments d je me limiterai au fer...

Le fer donne trois oxydes : FeO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Tous trois sont des oxydes ioniques solides. Dans le premier cas on a les ions ferreux Fe^{2+} , dans le second cas les ions ferrique Fe^{3+} , dans le troisième 2 ions ferriques pour un ion ferreux.

L'oxyde ferreux est constitué d'un empilement régulier d'ions ferreux et d'ions oxyde, alternativement.

L'ensemble d'un cristal est constitué de la juxtaposition d'un certain nombre de motifs identiques à celui de la Fig. 10, où les ions sont au contact les uns des autres, comme dans la réalité. La Fig. 10 donne une représentation schématique.

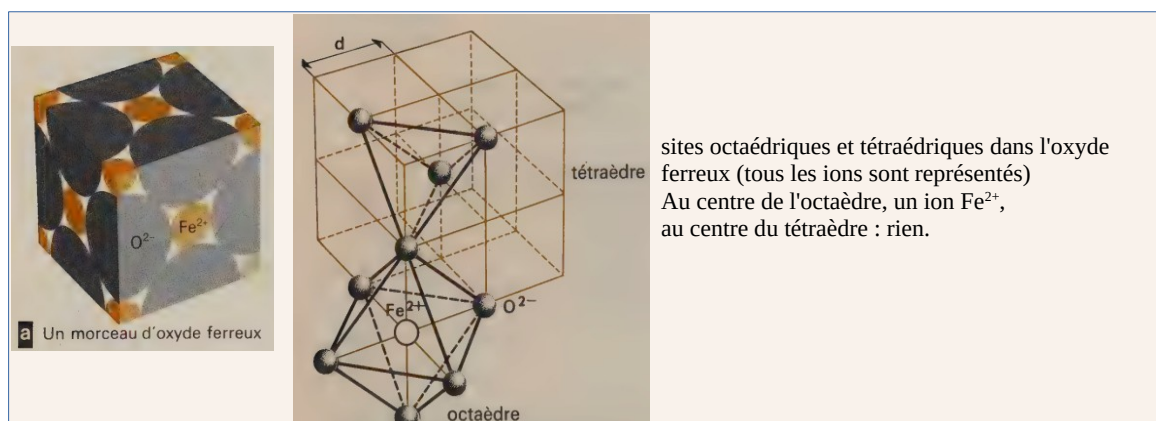


Fig. 10. Oxyde ferreux (in Laffite 1967, p. 140)

La comparaison des deux figures de Fig. 10 et un peu de réflexion vous permettront de comprendre que chaque ion est entouré d'un octaèdre d'ions de signes opposés; les six ions formant l'octaèdre sont à la même distance d de l'ion central. Par contre, au centre des tétraèdres tels que celui représenté dans le haut de la deuxième figure, il n'y a pas d'ions.

L'oxyde Fe_3O_4 , qu'on devrait écrire $(\text{Fe}^{3+})_2\text{Fe}^{2+}(\text{O}^{2-})_4$ a une structure dérivée de la précédente : un ion Fe^{2+} sur quatre dans FeO est extrait du cristal, deux ions Fe^{2+} sur quatre deviennent des ions Fe^{3+} (ce qui contrebalance la perte des deux charges + précédentes) et la moitié de ceux-ci changent de place, allant de sites octaédriques à des sites tétraédriques.

L'oxyde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (l'une des variétés de Fe_2O_3) dérive du précédent sans déplacement d'ions, mais le reste d'ions Fe^{2+} devient ions Fe^{3+} , après extraction de la quantité de fer correspondante.

On peut prévoir que le passage d'un oxyde à l'autre ne demande pas beaucoup d'énergie : une telle réaction est relativement facile. De telles relations structurales entre solides d'une même famille, ici les oxydes de fer, sont fréquentes et leur mise en évidence permet souvent de comprendre les réactions mettant en jeu des solides, qui constituent une partie extrêmement importante de la chimie minérale, puisque les composés ioniques et métalliques sont très nombreux.

D'autres remarques intéressantes peuvent être faites sur ces structures. Dans l'oxyde ferreux FeO , la distance entre ions d'espèces différentes est égale à $a = 2,15 \text{ \AA}$ (la moitié de l'arrête du cube de la Fig. 10 de gauche). Par contre le centre d'un tétraèdre, tel que celui représenté sur la Fig. 10 de droite, est distant de

$$a\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,86 \text{ \AA} \text{ de l'un quelconque des sommets du tétraèdre. C'est dire qu'il y a moins de place au centre}$$

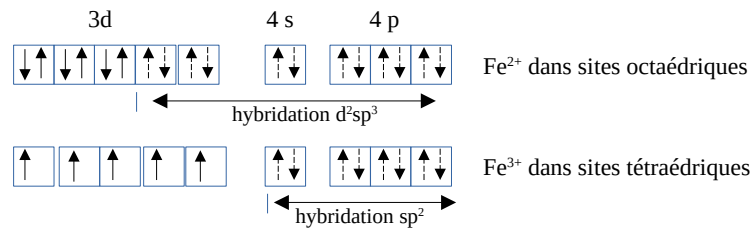
d'un tétraèdre qu'au centre d'un octaèdre. On s'explique ainsi qu'un ion ferreux Fe^{2+} ne puisse s'y glisser. Par contre les ions ferriques Fe^{3+} , plus petits que les ions ferreux ($0,64 \text{ \AA}$ au lieu de $0,76 \text{ \AA}$) peuvent y trouver place. Cette remarque vous permettra de comprendre pourquoi l'oxyde ferrique Fe_2O_3 est moins basique que l'oxyde ferreux.

Voyons maintenant la structure électronique. Le fer élémentaire a pour structure $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. La perte des deux électrons $4s$ correspond à l'oxydation du fer en fer ferreux Fe^{2+} . La perte d'un troisième électron (un électrons $3d$) conduit à l'ion ferrique Fe^{3+} (chaque orbitale $3d$ est occupée par un électron).

		3d	4s	4p
Fe^0	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\square \square \square$
Fe^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^6$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\square$	$\square \square \square$
Fe^{3+}	$[\text{Ar}] 3d^5$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\square$	$\square \square \square$

Le krypton, gaz noble suivant l'argon, a pour structure $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$. Les dix électrons manquant au fer peuvent être apportés par 5 donneurs de doublets électroniques : on connaît $\text{Fe}(\text{CO})_3$. L'ion ferrique et l'ion ferreux sont relativement stables, puisqu'on peut les préparer mais il est évident que l'ion ferreux se stabiliserait d'avantage si son voisinage pouvait lui apporter 6 doublets. Or justement, dans l'oxyde ferreux, il y a 6 voisins, disposé octaédriquement : ce sont 6 ions O^{2-} , placés juste comme il convient pour correspondre à une hybridation d^2sp^2 autour de Fe^{2+} (Fig. ci-dessous). Le fer étant moins électronégatif qu'un élément s , il n'y a pas de doute que la liaison n'est pas purement ionique, mais un peu covalente et cette hybridation d^2sp^2

intervient certainement un peu dans FeO. Tous les ions ferreux des différents oxydes de fer sont dans des positions octaédriques. D'autre part il y a aussi des ions ferrique : ceux-ci s'accrochent mal de ces positions, car pour eux l'hybridation d^2sp^3 n'est pas possible. Aussi préfèrent-ils émigrer vers des positions tétraédriques, qui leur conviennent car elle correspondent à une hybridation sp^3 (ci-dessous). Une flèche pleine représente un électron du fer, une flèche pointillée un électron de l'oxygène.



VIII-5. Synthèse de réactivité chimique de ces oxydes (p. 142)

"On a vu que toutes les synthèses directes d'oxydes sont exothermique à part celles conduisant aux oxydes d'azote... Pour les oxydes exothermiques, les valeurs des enthalpies de formation sont très diverses, attestant des stabilités très différentes les unes des autres.

troisième période	1	2	13	14	15	16
éléments	Na	Mg	Al	Si	P	S
oxydes	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3
état form.	sol.	sol.	sol.	sol.	sol.	gaz
ΔH , kcal/mol	-100	-143	-400	-217	-740	-94
pt fusion/sublimation	920	2770	2030	1710	358	
	élément s			élément p		

De gauche à droite, la stabilité commence par croître et diminue ensuite régulièrement. Pour en arriver à cette conclusion, il est en fait essentiel de comparer des choses comparable... La comparaison des enthalpies de formation est utilisable, en première approximation, à condition de ne pas comparer la variation de l'enthalpie correspondant à l'oxydation de 4 atomes de phosphore (P_4O_{10}) à celle correspondant à l'oxydation d'un seul atome de magnésium [pour la comparaison il retient -200 pour l'aluminium donc divise par 2 et 185 pour le phosphore donc divisé par 4]... c'est la silice [avec -217, valeur la plus négative] qui est le plus stable de tous les oxydes de la troisième période signalés dans le tableau ci-dessus."

(p. 144) "L'oxyde de carbone n'est pas stable à la température ordinaire par suite de l'existence du gaz carbonique CO_2 conduisant à la réaction très exothermique :



En fait, on a un équilibre dit *équilibre de Boudouard*, sensible à l'influence de la température et de la pression (Fig. 11) bien connu des métallurgistes qui utilisent le coke pour produire l'oxyde de carbone qui leur sert à obtenir certains métaux par réduction des oxydes correspondants.

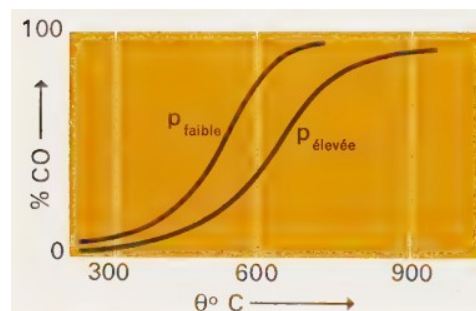
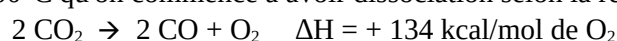


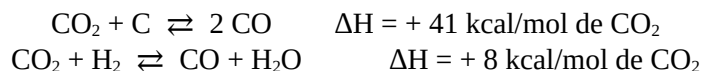
Fig. 11. "Equilibre de Boudouard" (Laffite 1967, p. 144)

L'azote, molécule isoélectronique de l'oxyde de carbone, est très stable : il n'en n'est pas de même de ce dernier. La différence provient de la dissymétrie de la molécule CO, qui entraîne à elle seule une réactivité chimique importante, et de l'existence d'un autre oxyde beaucoup plus stable, CO_2 .

Ce n'est qu'au dessus de $2000^\circ C$ qu'on commence à avoir dissociation selon la réaction endothermique :



En conséquence, la réduction du gaz carbonique est difficile : nous verrons que c'est un oxydant très faible; encore faut-il des températures élevées :



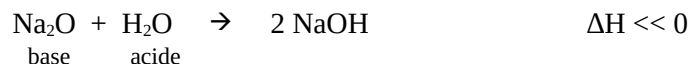
Il n'oxyde que les métaux très peu électronégatifs, comme le sodium, le magnésium, le zinc.

VIII-6. Caractère acido-basique des oxydes des éléments s et p (p. 145)

Si l'on regarde la 3^{ème} période (celle en dessous de l'oxygène), "pour tous ces oxydes, la différence d'électronégativité avec O diminue régulièrement de 2,6 à 0,5. On peut prévoir un caractère ionique à l'oxyde de sodium et un caractère covalent à l'oxyde Cl₂O₇, ce que confirme l'expérience : le caractère ionique de ces oxydes diminue régulièrement du sodium vers le chlore :

oxyde de :	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Différence d'électronégativité	2,6	2,3	2	1,7	1,4	1,0	0,5
	ionique			covalent			
	diminution du -----> caractère ionique						

Les oxydes ioniques sont des bases fortes, par suite de la présence de l'ion oxyde O²⁻, qui est une base forte. Dans la série des oxydes précédents, le caractère basique diminue de la gauche vers la droite. A l'inverse et complémentairement, le caractère acide s'accroît au fur et à mesure qu'on s'approche de la droite. Suivant que le caractère acide ou basique prédomine, on dit qu'on a affaire à un oxyde acide ou à un oxyde basique. L'oxyde de sodium est un oxyde basique, comme les autres oxydes alcalins :

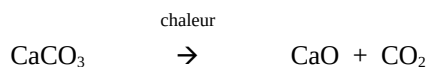


Les hydroxydes alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) s'obtiennent de la même façon, mais ne sont que peu solubles. L'utilisation la plus intéressante de l'oxyde de calcium, communément appelé chaux vive, est son action sur l'eau :

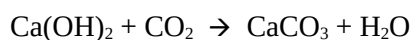
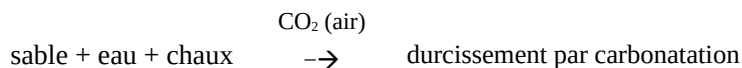


qui donne l'hydroxyde de calcium, ou chaux éteinte. Celle-ci est une base forte, qui constitue la base industrielle par excellence en raison de son faible prix de revient (un autre agent industriel de neutralisation, moins coûteux encore, est le carbonate de sodium).

L'oxyde s'obtient par simple chauffage au voisinage de 900°C de carbonate de calcium - calcaire - dans des fours à chaux :



Cette chaux éteinte est le principal constituant des mortiers qui « prennent » par carbonatation due au gaz carbonique de l'air. On mouille son mélange de chaux et de sable (ce dernier est destiné à assurer la perméabilité de l'ensemble) et il suffit ensuite d'attendre un temps suffisant pour que le gaz carbonique pénétrant dans le mélange donne du carbonate de calcium selon une réaction acido-basique (l'eau s'élimine par séchage) :



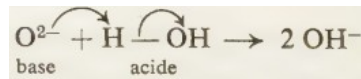
Le gaz carbonique agit comme un acide...

La fabrication de ciment hydrauliques constitue une autre utilisation de la chaux, agissant comme base sur la silice (sable) par calcination (la réaction est infiniment lente à température ordinaire)...

La prise des ciments ainsi obtenus se fait par addition d'eau qui donne un silicate hydraté très dur.

Citons encore l'amendement des sols trop acides par la chaux, en agriculture, comme application de son caractère basique.

La réaction :

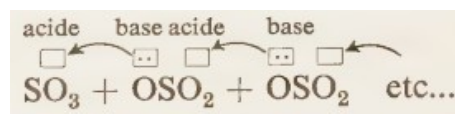


est totale et très rapide.

On pourrait s'attendre à une réaction analogue avec l'alumine, qui est aussi un composé ionique (ou presque). Or, il n'en est rien : cela est dû à une très grande énergie de réseau qui en fait un solide insoluble par suite de l'impossibilité de récupérer cette énergie grâce à l'énergie liée au phénomène d'hydratation des ions Al^{3+} et à celle correspondante à la neutralisation des ions O^{2-} ...

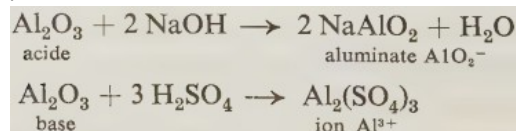
L'hydroxyde de magnésium est très peu soluble mais entièrement dissocié en solution (produit de solubilité $9 \cdot 10^{-12}$ à 25°C).

À l'autre extrémité, le trioxyde de soufre est un oxyde acide, très acide... C'est donc un acide de Lewis extrêmement fort... (...) SO_3 se polymérise très facilement : chaque molécule trouve une seconde molécule (sur un oxygène d'une seconde) le doublet qui lui manque :



Les polymères ainsi formés sont solides : l'un d'eux a une structure fibreuse et les fibres sont constituées de tétraèdres SO_4 liés les uns aux autres par un sommet (...)

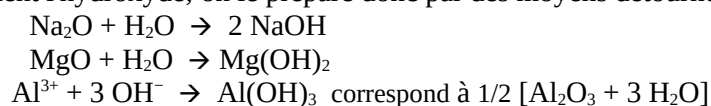
L'alumine, oxyde à mi-chemin à peu près entre Na_2O et Cl_2O_7 est une base beaucoup moins forte que Na_2O et un acide beaucoup moins fort que Cl_2O_7 , comme on peut le vérifier expérimentalement : elle est soluble dans les bases et dans les acides :



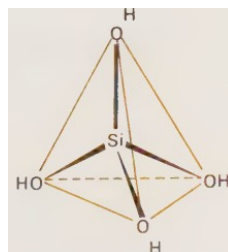
L'alumine est un oxyde amphotère.

■ Une manière commode de contrôler la variation du caractère acidobasique de ces oxydes consiste à étudier leur réaction avec l'eau, puisque nous savons que l'eau est un acide *et* une base, très faible de toute façon, mais susceptible de réagir tout de même comme acide *ou* base suivant les cas.

On obtient des hydroxydes (il n'y a qu'avec l'alumine, par suite de son insolubilité pratiquement totale, qu'on ne peut obtenir directement l'hydroxyde; on le prépare donc par des moyens détournés) :



■ La molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$ n'est pas connue, mais on connaît ses dérivés, les orthosilicates qui correspondraient à une fonction 4 fois acide de cette molécule hypothétique. L'anion orthosilicate SiO_4^{4-} a une structure tétraédrique. $\text{Si}(\text{OH})_4$, s'il existait, aurait aussi cette structure, avec un atome d'hydrogène sur chaque oxygène.

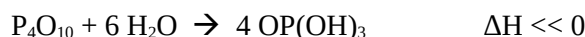


acide orthosilicique
hypothétique

Collins english dictionary : **ortho** : dénote un oxyacide que l'on considère comme la forme la plus hydratée de l'anhydre ou d'un sel d'un tel acide.

Cet arrangement n'est pas stable, car l'atome de silicium est trop petit (rayon $1,17 \text{ \AA}$), de sorte que les groupements OH sont trop près les uns des autres pour ne pas réagir entre eux, ce qui conduit à l'élimination de molécules HOH .

- Le pentoxyde de phosphore P_4O_{10} peut réagir au maximum avec 6 molécules d'eau, selon une réaction très exothermique :

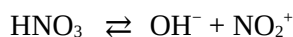


qu'on écrit généralement H_3PO_4 : c'est un acide orthophosphorique. Chaque phosphore de la molécule d'oxyde reste ainsi entouré de 4 atomes d'oxygène (tétraèdre). La molécule $P(OH)_5$ n'existe pas plus que $Si(OH)_4$ car, bien qu'il existe des cases 3d vides sur le phosphore, celui-ci est trop petit (1,10 Å) pour pouvoir loger 5 groupement OH autour de lui : il en accepte 4 au maximum, dont l'un a laissé son atome H à celui qui n'a pas pu venir s'installer à côté du phosphore. Ces 4 atomes d'oxygène se disposent tétraédriquement autour du phosphore, plus loin les uns des autres que s'ils étaient placés à 5 suivant une double pyramide triangulaire comme dans PCl_5 ...

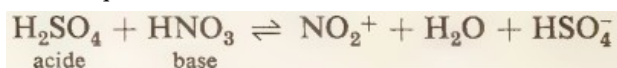
- Avec l'azote, atome beaucoup plus petit que celui du phosphore, on n'a jamais isolé l'orthonitrate d'hydrogène H_3NO_4 dont la structure serait identique à celle de l'orthophosphate d'hydrogène H_3PO_4 : on ne peut placer plus de 3 atomes d'oxygène autour de l'azote : on connaît ainsi le nitrate d'hydrogène HNO_3 qui, en solution aqueuse, est totalement dissocié : l'acide nitrique est un acide fort, donc une base extrêmement faible. Il réagit pratiquement toujours en tant qu'acide; par exemple avec l'eau il donne lieu à un équilibre pratiquement totalement déplacé vers la formation d'ions NO_3^- :



Sa dissociation selon :

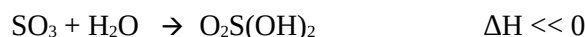


est par contre pratiquement négligeable et il faut un réactif extrêmement acide pour déplacer l'équilibre vers la droite. C'est ainsi que l'acide sulfurique favorise la formation d'ion NO_2^+ :



C'est par cette action de l'acide sulfurique sur l'acide nitrique qu'on peut expliquer le rôle catalytique de l'acide sulfurique lors de l'attaque des hydrocarbure aromatiques par l'acide nitrique. En fait la nitration de ces hydrocarbures se fait grâce aux ions NO_2^+ par attaque électrophile du noyau benzénique....

Nous avons déjà vu que le trioxyde de soufre réagissait sur l'eau pour donner le sulfate d'hydrogène H_2SO_4 , acide fort :



L'atome de soufre, plus petit que celui de phosphore (1,04 au lieu de 1,10 Å) conduit à une plus grande proximité des groupements OH auxquels il est susceptible de s'associer : il en accepte un de moins que ce dernier, soit deux au maximum.

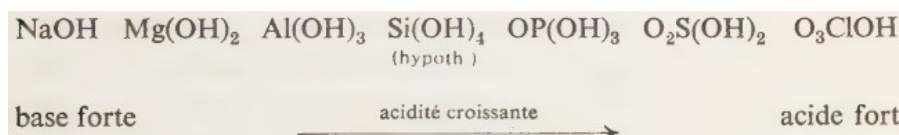
L'heptoxyde de chlore est l'anhydride de l'acide perchlorique $HClO_4$:



qui est un acide extrêmement fort, le plus fort des acides protoniques. L'atome de chlore ($r = 0,99$ Å) n'accepte qu'un groupement OH.

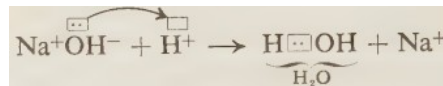
Nous venons de voir en passant l'influence d'un facteur géométrique sur la stabilité d'une espèce; c'est un facteur très important qu'il ne faut jamais négliger : pensez-y chaque fois que vous vous demandez si une réaction peut avoir lieu.

Les différents hydroxydes dont nous venons de parler sont les suivant :

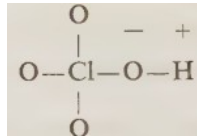


Le premier est une base forte, le dernier un acide extrêmement fort... Au milieu on a les hydroxydes amphotères.

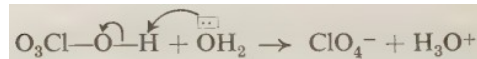
Pour un élément très peu électronégatif, c'est-à-dire retenant très peu ses électrons de valence, l'hydroxyde est basique car le groupement OH s'empare sans trop de peine de ces électrons... La soude réagit sur les acides, laissant intact l'ion Na^+ :



Au contraire pour un élément très électronégatif comme le chlore, c'est-à-dire retenant fortement ses électrons de valence, l'hydroxyde est acide, car le doublet de la liaison OH est fortement polarisé, beaucoup plus que dans l'ion hydroxyde OH^- , puisque l'un des doublets de l'oxygène est partagé avec le chlore, diminuant la densité électronique autour de cet oxygène qui se rattrape sur le doublet de la liaison O-H. Une forte charge positive se développe au voisinage de l'atome d'hydrogène du perchlorate d'hydrogène :

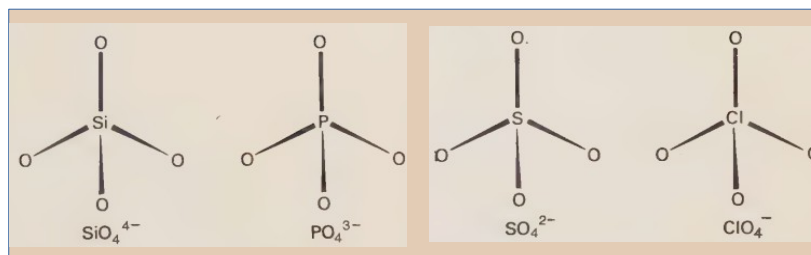


A l'état pur, celui-ci n'est pas dissocié, mais dès qu'on le met en présence d'une base, aussi faible soit-elle, il réagit en tant qu'acide :



D'une manière générale, un hydroxyde d'un élément très électronégatif donne avec une base un anion oxygéné, en opposition totale avec les hydroxydes des éléments très peu électronégatifs qui donnent des cation non oxygénés en présence d'acide... ..

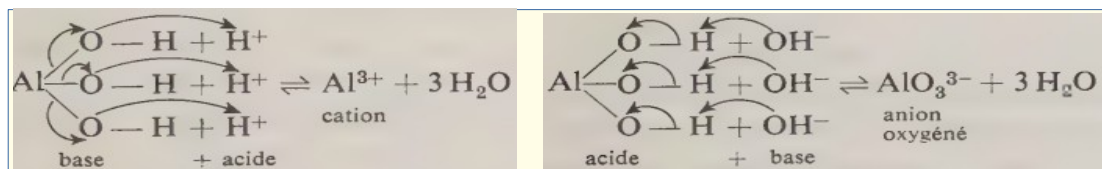
Je vous ai déjà dit que l'acide silicique n'est pas connu, mais qu'on connaît l'ion orthosilicate SiO_4^{4-} analogue aux anions oxygénés précédents. Tous sont tétraédriques; seule varie la charge :



Le comportement des hydroxydes précédents est en opposition totale avec les hydroxydes alcalins, alcalino-terreux et de magnésium, qui agissent comme bases et ne donnent pas d'anion oxygéné, mais des cations. On dit qu'un **élément qui donne un cation** dans de telles conditions a un **comportement métallique**. Par opposition, on dit qu'un élément qui donne dans ces conditions un anion oxygéné a un **comportement non métallique**.

Le sodium, le magnésium sont ainsi des éléments métalliques; les corps simples correspondants sont des métaux. Le phosphore, le soufre, le chlore sont des éléments non métalliques

Certains éléments présentent les deux comportements, métalliques dans certains cas, non métalliques dans d'autres : c'est le cas de l'aluminium qui a une électronégativité moyenne et dont l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ réagit tantôt comme un acide, tantôt comme une base.

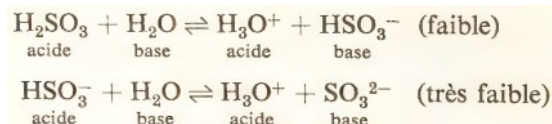


L'hydroxyde d'aluminium est un acide faible et une base faible (les ions aluminium Al^{3+} et aluminate AlO_3^{3-} sont hydrolysés en solution aqueuse) : c'est un hydroxyde amphotère, où l'**aluminium** fait preuve d'un côté d'un caractère métallique, d'un autre côté d'un caractère non métallique. Ce **n'est pas un métal vrai mais un métalloïde**. Le sodium et le magnésium ne donnent jamais d'anions oxygénés : ils n'ont jamais de propriétés non métalliques; on parle de métaux vrais quand on veut éviter l'ambiguïté du mot métal qui dans le langage courant a un sens moins restrictif que pour les chimistes (on dit communément que l'aluminium est un métal).

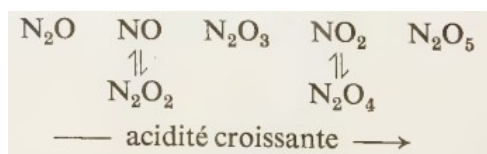
Bien que l'oxyde de carbone soit une base de Lewis très faible, il donne des composés d'addition avec des accepteurs, grâce à la présence d'un doublet libre sur le carbone : c'est ainsi que le nickel donne du nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$, par saturation de la couche de valence du nickel. C'est à cette aptitude de l'oxyde de carbone que l'on doit ses propriétés toxiques, par attaque de l'hémoglobine du sang selon une réaction irréversible (l'hémoglobine est construite sur un atome de fer).

Le gaz carbonique ou mieux dioxyde de carbone CO_2 présente un caractère acide attesté, par exemple, par son action sur l'eau.

Il en est de même de l'anhydride sulfureux SO_2 auquel correspond l'acide sulfureux connu en solution aqueuse, laquelle présente des propriétés de diacide faible :



Nous venons de voir l'accroissement du caractère acide des oxydes des éléments d'une même période de la gauche vers la droite de la classification. Il est intéressant de noter un accroissement analogue du caractère acide des oxydes d'un même élément avec l'accroissement de son degré d'oxydation, pour la même raison. Nous venons de le voir pour CO et CO_2 . De même les différents oxydes d'azote présentent une acidité croissante dans le sens :

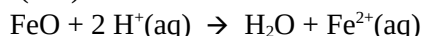


Les deux oxydes inférieurs, N_2O et NO, sont pratiquement neutres. À N_2O_3 , de structure inconnue, correspond l'acide nitreux dont il constitue l'anhydride. L'acide nitreux est un acide faible. N_2O_5 est l'anhydride de l'acide nitrique, acide fort HNO_3 que nous avons déjà étudié.

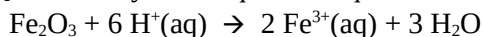
De même SO_2 est moins acide que SO_3 , comme il est attesté par la faible acidité des solutions aqueuses de SO_2 (acide sulfureux) comparée à l'acidité forte des solutions aqueuses de SO_3 (acide sulfurique).

VIII-7. Caractère acido-basique des oxydes des éléments d (p. 155)

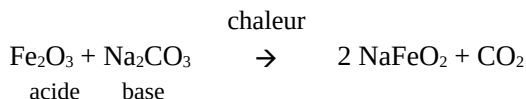
L'oxyde ferreux FeO a un caractère basique très net devant lequel s'estompe presque complètement les possibilités de réactions acides, ce qui n'a rien d'étonnant de la part d'une combinaison pratiquement ionique. FeO est l'hydroxyde correspondant $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se dissolvent dans les acides pour donner des sels ferreux :



L'oxyde Fe_3O_4 est aussi basique. Quant à l'oxyde ferrique, bien que surtout basique :



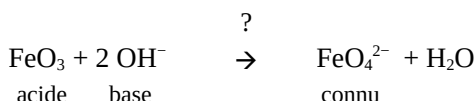
il réagit très bien avec les bases selon une réaction caractéristique des éléments métalliques. On obtient des anions oxygénés du fer, appelés ferrites, la réaction :



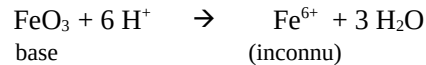
réalisable à l'état fondu en est un exemple. L'oxyde ferrique est donc un oxyde amphotère.

Vous constaterez ainsi que les oxydes de fer sont d'autant plus basiques que le cation a une charge plus faible. Ceci s'explique par le fait que plus la charge de l'ion est faible, moins la force qui le lie à l'ion oxyde est grande, autrement dit plus l'ion oxyde est libre, c'est-à-dire plus il pourra agir comme base.

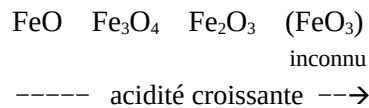
Ceci explique qu'on connaisse des ferrates FeO_4^{2-} , mais pas de sels de fer Fe^{6+} . En effet dans les ferrates le degré d'oxydation du fer est +VI, correspondant à l'oxyde de fer inconnu FeO_3 grâce à la réaction



Par contre aucun sel de fer Fe^{6+} n'a jamais pu être préparé. Ces derniers s'ils existaient, correspondraient à une réaction basique de FeO_3 :



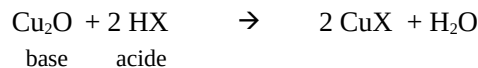
S'il existait, ou si l'on savait le préparer, FeO_3 serait donc acide. Par ordre d'acidité croissante, les oxydes de fer se rangent dans l'ordre :



C'est une constatation valable pour tous les éléments à valence multiple : nous l'avons déjà rencontré pour les éléments p.

On retrouve le même phénomène avec les oxydes de cuivre Cu_2O et CuO .

L'oxyde cuivreux Cu_2O est un oxyde basique. Avec les acides il donne des sels cuivreux :



où X est un halogène.

La liaison dans Cu_2O est toutefois plus covalente que dans les oxydes alcalins M_2O , de sorte qu'on peut avoir des réactions acides.

L'oxyde cuivrique CuO n'est que faiblement basique (faiblement acide aussi il est vrai). L'hydroxyde correspondant $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est soluble dans les acides moyennement forts et dans les bases fortes concentrées.

VIII-8. Caractère oxydoréducteur (p. 156)

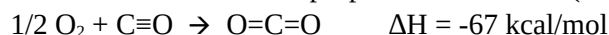
Au point de vue oxydoréducteur, les oxydes vrais, c'est-à-dire ceux qui peuvent être considérés comme ionique, sont extrêmement stables : l'ion O^{2-} est électroniquement saturé, de sorte qu'aucun réducteur ne peut agir sur lui; d'autre part une énergie énorme est nécessaire pour lui arracher un électron, rendant pratiquement irréalisable son oxydation par des moyens chimiques.

La très grande stabilité de l'oxyde de calcium, par exemple, est attestée par le fait qu'il faut chauffer à très haute température (on utilise un four électrique) pour réaliser la réaction :



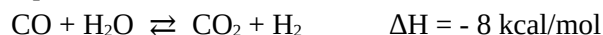
Elle confère en effet un caractère très endothermique à cette dernière.

L'oxyde de carbone doit son caractère non saturé à ses propriétés réductrices (au-dessus de 700°C)



qui en font l'un des réducteurs les plus utilisés dans l'industrie, grâce à son faible prix de revient. C'est lui par exemple qui réduit les oxydes de fer dans les hauts-fourneaux. Bien que considéré comme réducteur énergétique à haute température, il ne réduit pas les oxydes trop peu électronégatif.

L'oxyde de carbone réduit la vapeur d'eau :

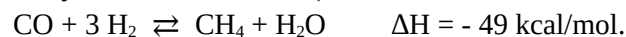


la constante d'équilibre est égale à 1 à 830°C , inférieure ou supérieure à 1 selon que la température est supérieure ou inférieure à 830°C . Ceci signifie que l'oxyde de carbone est plus réducteur que l'hydrogène au dessous de 830°C , moins réducteur au dessus.

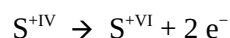
L'oxyde de carbone peut être oxydant. Dans des conditions convenables (300 à 500°C , ZnO comme catalyseur, 300 atm de pression), on peut fabriquer de l'alcool méthylique :



On pourrait aussi fabriquer des hydrocarbures saturés (mais la nature en fournit à meilleur marché) :



L'anhydride sulfureux SO_2 correspond au degré d'oxydation + IV du soufre, facilement oxydable par perte de deux électrons :



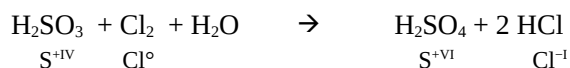
ce qui confère à l'anhydride sulfureux un caractère réducteur énergétique. C'est ainsi que SO_2 est oxydé en anhydride sulfurique SO_3 par l'oxygène :



où le soufre a acquis un caractère moins insaturé, donc plus stable. Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers la droite que la pression est plus grande, que la température est plus faible. Il a une importance pratique

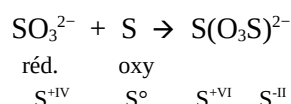
considérable pour la synthèse de l'acide sulfurique : la réaction est réalisée couramment aux environs de 500°C en présence d'un catalyseur convenable pour avoir le rendement thermodynamique possible à cette température dans des délais économiquement raisonnables. On n'augmentera pas la pression, car l'amélioration du rendement ne suffirait pas à amortir les frais dus aux pressions élevées.

L'acide sulfureux H_2SO_3 présente, étant donné sa structure, un caractère réducteur énergétique même à froid. C'est ainsi que le chlore est réduit :

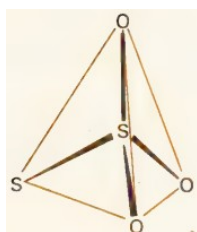


Les permanganates sont réduits à l'état de sels de Mn^{2+} , les ions ferriques à l'état d'ions ferreux. Les sulfites (SO_3^{2-}) réduisent de nombreuses matières colorantes, propriété mise à profit pour le blanchiment des textiles. Les solutions bouillantes de sulfite alcalins dissolvent le soufre en donnant des thiosulfates :

Le préfixe "thio" (du grec soufre) est utilisé lorsqu'un atome de soufre a remplacé un oxygène



dont la structure est dérivée de celle des sulfates en remplaçant un oxygène par un soufre (structure tétraédrique centrée sur un soufre) :

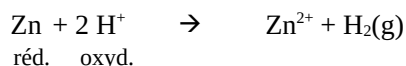


Il existe une liaison S-S dans cet ion, première ébauche de chaîne de soufre que nous retrouverons... Nous aurons l'occasion de constater la grande stabilité de ces chaînes... Les thiosulfates réduisent l'iode à l'état d'iodure, selon une réaction quantitative très utilisée en analyse volumétrique pour doser l'iode...

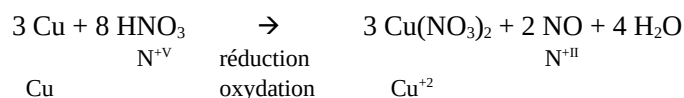
L'acide nitrique est un oxydant à deux titres, d'abord en tant qu'acide, le proton (hydraté ici) est un oxydant, ensuite en tant que nitrate... le cuivre n'est pas attaqué par l'acide sulfurique : c'est-à-dire que $\text{H}^+(\text{aq})$ est sans action sur lui. L'acide nitrique l'attaque pourtant, mais ce n'est pas l'ion H^+ qui est responsable de cette attaque. Lorsqu'un métal est attaqué par H^+ , celui-ci est réduit selon :



C'est ainsi que le zinc est oxydé



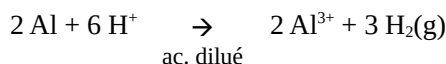
L'attaque du cuivre par l'acide nitrique ne donne pas de dégagement d'hydrogène mais divers oxydes d'azote : c'est le groupement NO_3 qui est oxydant : on a par exemple avec un acide très concentré :



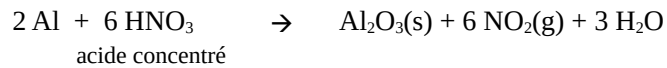
où H est resté au degré d'oxydation +1 et n'a donc pas été réduit. La comparaison du comportement du cuivre devant l'acide sulfurique et l'acide nitrique prouve que ce dernier est bien plus oxydant que le premier.

L'acide nitrique est un oxydant très énergétique : seuls l'or et le platine (ainsi que les métaux de la famille de celui-ci) ne sont pas attaqués, on dit que ce sont des métaux nobles.

L'aluminium est facilement attaqué par les acides : il est très réducteur. Avec de l'acide nitrique dilué, on a un dégagement d'hydrogène :



Avec de l'acide nitrique concentré, c'est le groupement NO_3 qui joue le rôle d'oxydant et il n'y a pas de dégagement d'hydrogène :



mais dépôt d'un film d'oxyde d'aluminium sur le métal. Ce film empêche la poursuite de l'attaque, qui s'arrête donc : le métal est passivé. C'est grâce à cette passivation qu'il est possible de transporter de l'acide nitrique concentré dans des wagons citernes en aluminium. Le fer subit aussi cette passivation.

Si vous avez un jour besoin de connaître numériquement le pouvoir oxydant ou réducteur d'un oxyde, d'un oxacide ou d'un hydroxyde, n'oubliez pas qu'il suffit de consulter une table de potentiels normaux d'oxydoréduction qui ont précisément été établies à cette intention [nota ces valeurs sont un peu vieilles]

Ox + (n) e ⁻	↔	Red	E°/V
H ₃ PO ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	H ₃ PO ₂ + H ₂ O	- 0,50
H ₃ PO ₄ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	H ₃ PO ₃ + H ₂ O	- 0,276
H⁺ + e⁻	↔	1/2 H₂	0
SO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+ 0,17
NO ₃ ⁻ + 3 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	HNO ₂ + H ₂ O	+ 0,94
NO ₃ ⁻ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻	↔	NO + 2 H ₂ O	+ 0,96
HNO ₂ + H ⁺ + e ⁻	↔	NO + H ₂ O	+ 1,00
N ₂ O ₄ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻	↔	NO + 2 H ₂ O	+ 1,03
N ₂ O ₄ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	2 HNO ₂	+ 1,07
SeO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	H ₂ SeO ₃ + H ₂ O	+ 1,15
ClO ₄ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+ 1,19
ClO ₃ ⁻ + 3 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	HClO ₂ + H ₂ O	+ 1,21
O₂ + 4 H⁺ + 4 e⁻	↔	2 H₂O	+ 1,229
ClO ₂ + H ⁺ + e ⁻	↔	HClO ₂	+ 1,27
2 HClO + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	Cl ₂ + H ₂ O	+ 1,63
HClO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	↔	HClO + H ₂ O	+ 1,64

↓ meilleur oxydant en bas
(le plus positif)
accepteurs d'électrons
tendance à aller de la gauche vers la droite

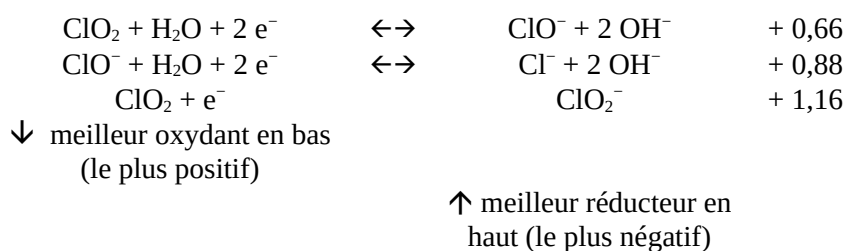
↑ meilleur réducteur en haut
(le plus négatif)
donateurs d'électron
tendance à aller de la droite vers la gauche

Dans ce tableau on déduit par exemple que l'acide orthophosphorique H₃PO₄ est meilleur oxydant que l'acide phosphoreux H₃PO₃, que l'acide sulfureux H₂SO₃ est meilleur réducteur que l'acide sélénieux H₂SeO₃...

On peut tirer bien d'autres renseignements d'une telle table. Par exemple, le potentiel du couple HClO/Cl₂ est très élevé (E° = 1,63 V) à pH nul. Donc l'acide hypochloreux oxyde l'eau (E° = 1,229 V) : c'est un oxydant énergétique.

Le tableau suivant donne des renseignements analogues en milieu basique.

Ox + (n) e ⁻	↔	Red	E°/V
Ca(OH) ₂ + 2 e ⁻	↔	Ca + 2 OH ⁻	- 3,03
Mg(OH) ₂ + 2 e ⁻	↔	Mg + 2 OH ⁻	- 2,69
Fe(OH) ₃ + 1 e ⁻	↔	Fe(OH) ₂ + OH ⁻	- 0,56
Cu ₂ O + H ₂ O + 2 e ⁻	↔	2 Cu + 2 OH ⁻	- 0,358
2 Cu(OH) ₂ + 2 e ⁻	↔	Cu ₂ O + H ₂ O + 2 OH ⁻	- 0,08
NO ₃ + H ₂ O + 2 e ⁻	↔	NO ₂ ⁻ + 2 OH ⁻	- 0,01
ClO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻	↔	ClO ₂ ⁻ + 2 OH ⁻	+ 0,33
ClO ₄ ⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻	↔	ClO ₃ ⁻ + 2 OH ⁻	+ 0,36
O ₂ + 2 H ₂ O + 4 e ⁻	↔	4 OH ⁻	+ 0,401



La encore on trouve pour les hypochlorites un potentiel bien supérieur à celui qui correspond à l'oxydation de l'eau (0,04 V). Le caractère oxydant énergique des hypochlorites en fait des agents de blanchiment, des décolorants utilisés industriellement."

VIII-9. Préparation

Préparation des oxydes (p. 161)

"Certains oxydes existent **dans la nature** ce sont évidemment les moins réactifs, l'**eau**, la **silice**, certains oxydes métalliques qui servent de **minerais** aux métallurgistes. Le **gaz carbonique** est dans l'air mais en quantité trop faible pour qu'il soit rentable de l'en extraire. Tous ceux qu'on ne trouve pas dans la nature en quantité suffisante pour satisfaire les besoins doivent être préparés."

On a déjà vu plus avant comment le **CO** est fabriqué industriellement (équilibre de Boudouard, Fig. 11).

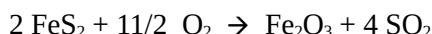
"Pratiquement, il faut chauffer à plus de 1000°C pour avoir de l'oxyde de carbone.", et son obtention est favorisée par une combustion sous faible alimentation en oxygène. "Notez en passant l'utilité d'un bon tirage pour le chauffage d'une habitation par le charbon : c'est la meilleure façon d'éviter la production d'oxyde de carbone, puisque le foyer est alors largement alimenté en air, donc en oxygène. Vous noterez que l'oxyde de carbone peut être conservé à la température ordinaire car l'équilibre de Boudouard n'est atteint qu'à une vitesse pratiquement nulle à cette température."

"L'oxyde NO n'est plus préparé industriellement par synthèse directe comme on l'a fait autrefois. La réaction est très endothermique et il faut chauffer le mélange oxygène + azote à très haute température pour obtenir un rendement non négligeable. Aussi utilisait-on l'arc électrique. Même dans ces conditions le rendement n'est que de quelques pourcent (5 % à 3 500 °C) :



On a actuellement exclusivement recours à l'oxydation de l'ammoniac...." [voir [là](#) § VI].

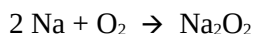
"L'anhydride sulfureux... est très généralement obtenu par grillage de sulfures, par grillage de la pyrite par exemple :



en vue de la préparation de l'acide sulfurique :

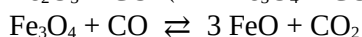
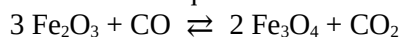


Le sodium s'oxyde à l'air, mais ne donne pas l'oxyde Na_2O auquel on pourrait s'attendre : on obtient un peroxyde, Na_2O_2 (anion peroxyde O_2^{2-}) :



ainsi qu'avec tous les éléments de la même colonne, sauf le lithium. (...)

Dans le haut-fourneau, l'oxyde de carbone réduit l'oxyde ferrique Fe_2O_3 successivement à l'état de Fe_3O_4 puis FeO avant de réduire ce dernier oxyde à l'état métallique :

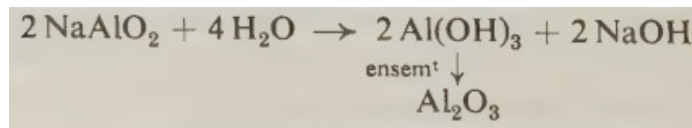


Les carbonates, nitrates, peuvent être décomposés par la chaleur" (comme on la vu plus avant pour la chaux)

L'alumine, qui sert à la préparation industrielle de l'aluminium, n'est pas, à proprement parler, préparée : elle est extraite de son principal minerai, la bauxite, par le procédé Bayer. La bauxite est une association d'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d'oxyde ferrique (d'où la couleur rouge) plus ou moins hydraté et de silicates, sans compter quelques impuretés secondaires à l'état d'oxydes (V, Ga...).

La première opération est un traitement de la bauxite broyée, à l'autoclave par de la soude à 23 % à 120°C, qui met à profit les propriétés acides de l'alumine en donnant un aluminat soluble $[\text{NaAlO}_2]$. Tout le reste est inattaqué, est insoluble et constitue ce qu'on appelle les boues rouges... La seconde opération est donc un filtrage en filtres-presses. Les boues rouges sont rejetées, elles n'ont pas d'emploi industriel.

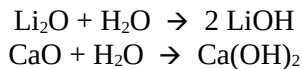
Une troisième opération consiste à hydrolyser le filtrat et à favoriser la précipitation très difficile de l'alumine en ensemencant le bain avec de l'alumine provenant d'une préparation précédente :



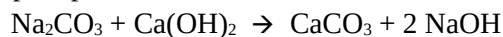
La soude formée est recyclée (première opération). L'alumine obtenue est enfin calcinée à 1 200°C.

Préparation des hydroxydes (p. 167)

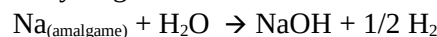
L'action de l'eau sur les oxydes en vue de l'obtention des hydroxydes n'est utilisée que pour le lithium et les alcalino-terreux :



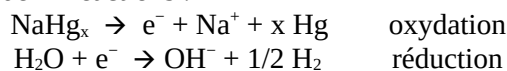
Pour préparer la soude NaOH, on peut procéder à la "caustification du carbonate" à 85-100 °C par la chaux :



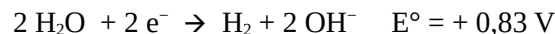
réaction pratiquement totale par suite de l'insolubilité du carbonate de calcium. C'est la méthode la plus utilisée en France. Mais on utilise aussi beaucoup l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. A l'anode on recueille le chlore. La cathode est constituée par un lit de mercure circulant au fond de la cuve. Le sodium s'amalgame au mercure et l'amalgame est dirigé sur une seconde cuve, où - n'étant plus soumis à la tension à laquelle il était soumis dans la première - il libère le sodium qui réagit sur l'eau présente pour donner de la soude et un dégagement d'hydrogène :



qui est en fait la somme de deux demi-réactions :



L'intérêt de la cathode en mercure n'est pas évident a priori. Avec une cuve à électrolyse normale, on peut s'attendre à avoir dégagement de chlore à l'anode ($E^\circ = + 1,36 \text{ V}$) et formation d'ions OH^- par réduction de l'eau :



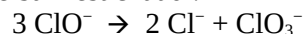
la réduction des ions Na^+ :



nécessitant un potentiel beaucoup moins favorable. C'est bien ce qui se produit : on obtient de la soude (et de l'hydrogène) à la cathode, mais cette soude conduit à une réaction secondaire avec le chlore, si les deux compartiments anodique et cathodique ne sont pas séparés :

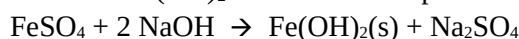


réaction secondaire suivie d'une autre si le bain est chaud :

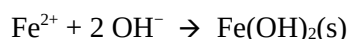


C'est pour les éviter qu'on utilise le procédé à cathode de mercure, dit *procédé Solvay*. On utilise aussi souvent des cellules électrolytiques à diaphragme, celui-ci séparant les 2 compartiment et empêchant ainsi le chlore et les ions hydroxydes de se rencontrer.

Les hydroxydes des éléments d, qui sont très souvent insolubles, sont précipités d'une solution d'un sel de cet élément par la soude. L'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ s'obtient ainsi à partir d'un sel ferreux :



ou mieux :



C'est une base très faible. Amphotère, il est un acide si faible qu'il est impossible d'obtenir les sels correspondants en milieu aqueux, mais seulement en le chauffant avec des oxydes métalliques; on obtient ainsi les ferrites, exemple : $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$ [les ferrites ont des propriétés magnétiques et électromagnétiques].

Préparation des oxyacides (p. 169)

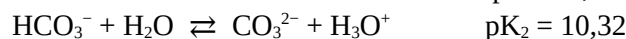
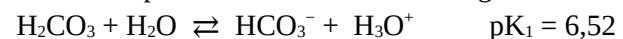
Nota : Les oxyacides sont une des deux sortes d'acides formée par des éléments du groupe p, sous forme moléculaire avec de l'oxygène, ex. H_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HPO_4 , HOCl_4 , HClO_3 ..., cf. Annexe A-1. La deuxième sorte d'acides étant par les halogène, ex. HCl .

Et les anions polyatomiques possédant un ou plusieurs atomes d'oxygènes de ces oxyacides sont appelés oxyanions, comme NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , CO_3^{2-} .

"Nous venons d'étudier les dérivés hydroxydes des éléments s et d. Il nous reste à voir les dérivés des éléments p.

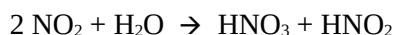
La méthode générale de préparation est l'action de l'eau agissant comme base sur les oxydes correspondants qui montrent tous un caractère acide.

Les solutions aqueuses du gaz carbonique ont un caractère diacide faible desquelles on n'a jamais pu extraire le carbonate d'hydrogène H_2CO_2 à l'état pur. Ces solutions sont le siège de deux équilibres :

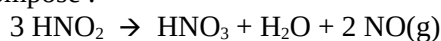


Il y correspond des carbonates, des hydrogénocarbonates et des esters carboniques.

Pour l'acide nitrique le seul procédé actuel de fabrication est basé sur l'oxydation de l'ammoniac; il conduit successivement aux oxydes NO et NO_3 (on voit cela [ici](#) en § VI-2). Celui-ci est alors envoyé dans des absorbeurs où il est traité par l'eau :

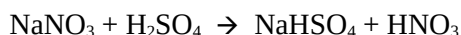


L'acide nitreux HNO_2 est alors décomposé :



produisant une nouvelle quantité d'acide nitrique et de l'oxyde NO qui est recyclé dans la tour de condensation où il rejoint l'oxyde provenant de l'oxydation de l'ammoniac.

On pourrait fabriquer de l'acide nitrique par action de l'acide sulfurique sur un nitrate. Cette méthode a été très utilisée autrefois sur les nitrates naturels du Chili. Seule la première acidité de l'acide sulfurique était utilisées :



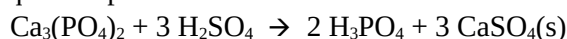
car la seconde, moins forte, aurait nécessité une élévation de la température qui décomposerait l'acide nitrique. La plupart des pays cherchent à s'affranchir de l'importation de ces nitrates et préparent au contraire les nitrates dont ils ont besoin à partir d'acide nitrique de synthèse (cf. [là](#) § VI).

Pour l'acide orthophosphorique H_3PO_4 on s'oriente industriellement de plus en plus vers la préparation à partir du phosphore dont la combustion fournit l'anhydride phosphorique [$4\text{P} + 5 \text{O}_2$]. On dissout celui-ci dans de l'acide à 75 % que l'on fait couler le long des parois de la chambre à combustion :



On rajoute l'eau pour maintenir le titre de l'acide constant, on recycle la quantité primitive d'acide et on soutire la quantité d'acide formé.

On utilise aussi un procédé par voie humide : déplacement de l'acide phosphorique par l'acide sulfurique à partir des phosphates naturels, que l'on peut schématiser selon :



L'acide commercial ainsi obtenu titre environ 85 %. Pour isoler H_3PO_4 on concentre par évaporation sous pression réduite, afin de rester au voisinage de la température ordinaire; en chauffant on aurait polymérisation : deux tétraèdres PO_4 s'accrochent par un sommet, avec élimination d'une molécule d'eau; on obtient l'acide *pyrophosphorique* :



L'acide sulfurique s'obtient également par action de l'oxyde correspondant, SO_3 sur l'eau agissant comme base :



L'eau dissout ainsi l'anhydride sulfurique en toutes proportions. On peut même dépasser la composition H_2SO_4 qui correspond à une molécule SO_3 pour une molécule d'eau; on obtient alors des solutions de consistance huileuse appelées oléums.

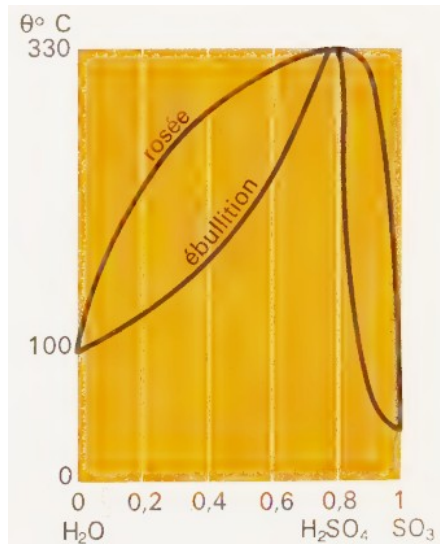
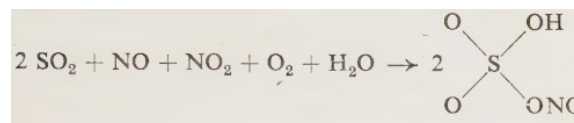


Fig. 12. "Diagramme de phases du système H₂O- SO₃" (Laffite 1967, p. 171)

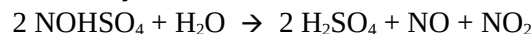
Les courbes de rosée et d'ébullition des solutions d'anhydride sulfurique dans l'eau (Fig. 12) présentent un azéotropisme positif à 80 % d'anhydride (soit 2 % d'eau, 98 % d'acide sulfurique) à 330°C, ce qui explique que l'acide sulfurique courant titre 98 %.

Lorsque l'anhydride a été préparé par oxydation catalytique de SO₂ [anhydride sulfureux, obtenu par grillage de pyrite, vu plus avant] on parle du procédé de contact pour la préparation de l'acide sulfurique.

Il existe un second procédé, celui des chambres de plomb, qui n'ont plus actuellement de plomb que le nom. L'oxydation de l'anhydride sulfureux est ici réalisée en présence de vapeur d'eau et de vapeurs nitreuses (NO + NO₂), ce qui conduit à un dérivé de l'acide sulfurique, l'hydrogénosulfate de nitrosyle NOHSO₄ :

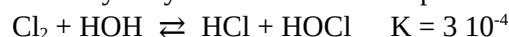


lequel réagit sur l'eau en régénérant les oxydes d'azote :



▪ L'action de l'eau sur les oxydes correspondant ne convient pas à la préparation des *oxyacides des halogènes*. Pour le chlore, ils doivent tous être préparés par des voies détournées : les oxydes de chlore sont en effet tous des composés endothermiques.

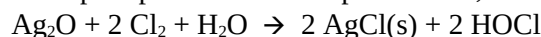
L'acide hypochloreux se forme lors de l'hydrolyse du chlore à la température ordinaire :



C'est un acide faible et on peut déplacer l'équilibre précédent dans le sens favorable à sa formation par action d'une base forte :



On arrive au même résultat en faisant précipiter un chlorure peu soluble, le chlorure d'argent par exemple :



De toute manière, on ne peut concentrer les solutions aqueuses d'acide hypochloreux au delà de 25 % environ : l'acide anhydre est inconnu.

L'acide chloreux HClO₂ qui existerait en solution, est surtout connu par un certain nombre de ses sels.

Pour préparer l'acide chlorique HClO₃ [ne pas confondre avec acide chlorhydrique, HCl qui n'est pas un oxyacide], en solution aqueuse, on part de l'un de ses sels. Ceux-ci sont obtenus par action du chlore sur une solution d'un hydroxyde. L'hypochlorite formé se dismute :



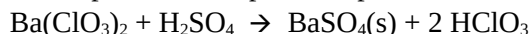
Industriellement, on procède à l'électrolyse d'une solution de chlorure, mais en s'arrangeant pour favoriser les réactions secondaires :



puis la réaction du dessus

qu'on cherche à éviter quand on prépare la soude (comme vu plus avant) : on chauffe donc le bain et on rapproche les électrodes.

Une fois le chlorate obtenu, on le traite par un acide, par exemple :



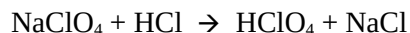
De tous les anions oxygénés du chlore, le plus stable est le perchlorate ClO_4^- , à cause de sa structure tétraédrique saturée symétrique. On l'obtient comme terme ultime de la décomposition thermique des chlorates; en chauffant au voisinage de 500°C, on a :



Comme la séparation (cristallisation fractionnée) de ces sels est délicate, industriellement on part du chlorate de sodium et on l'électrolyse en solution. A l'anode on a :



L'acide perchlorique est alors obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de perchlorate de sodium :



On peut obtenir l'acide anhydre par distillation de ses solutions aqueuses concentrées, en présence d'acide sulfurique (déshydratant)."

● Laffite (1967) que l'on vient de reproduire ci-dessus est un livre de chimie minérale.

La plupart des molécules du vivant comportent de l'oxygène. L'acide des acides aminés (qui constituent les protéines, enzymes...) est le groupement carboxylique COOH , idem pour les "acides"-gras. L'ATP a le ribose comme composant avec de l'oxygène et dans son "groupe phosphate" chaque P est entouré de 4 oxygènes. Les nucléosides comportent du ribose qui comporte de l'oxygène... La chimie organique, et biologique, est un autre immense domaine.

Annexes

A-I. Nomenclature : oxyacides

Ils s'écrivent *oxyacides*, *oxacides*, *oxoacids*, *oxyacids*, sont fréquemment mentionnés. Leur définition ?

- Dans le Collins english dictionary, *oxyacid* : "tout acide qui contient de l'oxygène". Le mot oxyacide ne figure pas dans le Petit Robert qui cependant précise à l'origine du mot (donné par Lavoisier) : "du grec oxus « acide » et gène".

- Pour Cox (2004) on les trouve chez les éléments non métalliques (donc groupe p) et c'est une des deux formes acides qu'ils font (l'autre étant les halogènes comme HCl) (p. 26) : "Les éléments non métalliques forment des composés ioniques avec les métaux électropositifs. Ils forment des anions dans l'eau, soit monoatomique (e.g. Cl^-) ou des oxyanions (e.g. NO_3^- , SO_4^{2-}). Ils ont des hydrides et des halogènes. Leurs oxydes sont soit de structure moléculaire ou polymérique covalente, et sont acidiqes, réagissant avec l'eau (comme le font les halogènes) pour produire des oxyacides (H_2CO_3 , H_2SO_4 , etc.)

Et (p. 224), le "ligand" H_2O est appelé "aqua", p. 132 : "Les oxydes et hydroxydes de métaux ont tendance à être basiques et forment des aqua cations. Cependant les métaux dans des états d'oxydation élevé peuvent aussi former des oxyacides." (par ex. oxyanion uranate, UO_4^{2-} , où U est au degré d'oxydation + VI).

- Chez Atkins et al. (2010, p.122) : "Les Aqua acids sont caractéristiques d'atomes centraux dans des états d'oxydation bas, des métaux des blocs s et d, et des métaux de la gauche du bloc p. On trouve communément les oxoacids lorsque l'élément central est dans un état d'oxydation élevé. Un élément de la droite du bloc p peut aussi produire un oxoacid dans l'un de ses états d'oxydation intermédiaires (HClO_3 par exemple)."

Dans Oxford reference : "aqua acid : un type d'acide dans lequel l'hydrogène acide est sur une molécule d'eau coordonnée à un ion métallique. Par exemple $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$

Et (Atkins et al., p.124-5) : "Pour une série d'oxyacides mononucléaire d'un élément E, la force de l'acide s'accroît avec l'accroissement du nombre d'atomes O. Cette tendance peut être expliquée qualitativement si l'on considère les propriétés de prise d'électron de l'oxygène. Les atomes O enlèvent des électrons, ainsi rendant chaque liaison O-H plus faible. Par conséquent, les protons sont relâchés plus facilement. Par exemple, la force acide des oxyacides du chlore décroît dans l'ordre $\text{HOCl}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$. De la même façon H_2SO_4 est plus fort que H_2SO_3 et HNO_3 est plus fort que HNO_2 ."

Dans leur ouvrage le terme oxoacids/oxyacides figure dans les groupes : 1 (alcalins), 2 (alcalino-terreux), 16 (colonne de l'oxygène), et 17 (halogènes). Mais chez les alcalins et alcalino-terreux c'est juste pour dire qu'ils forment des sels avec les oxyacides qui eux sont formés par des éléments du groupe p (C, S, N, P, I, Cl...).

- alcalin (p. 302) : "Les éléments du groupe 1 forment des sels avec la plupart des oxyacides. Les sels d'oxyacides du groupe 1 les plus importants industriellement sont le carbonate de sodium [Na_2CO_3], habituellement appelé soda ash, et le carbonate de sodium et d'hydrogène [NaHCO_3], communément connu comme bicarbonate de sodium."

- Alcalino-terreux (p. 318) : "Sels d'oxyacides : Les composés oxo les plus importants des éléments du groupe 2 sont les carbonates, les hydrogenocarbonates [bicarbonates] et les sulfates."

- colonne de l'oxygène (p. 412) : "Oxyacides du soufre : Le soufre (comme N et P) forme plusieurs oxoacids/oxyacides. Ceux-ci existent dans les solutions aqueuses ou comme sels solides des oxyanions."

- Halogènes : (p. 433) : "Oxyacides et oxyanions : Les forces des oxyacides varient systématiquement avec le nombre d'atomes d'oxygène sur l'atome central... L'acide périodique H_5IO_6 est l'analogue I(VII) de l'acide perchlorique... Les oxyanions d'halogène, comme beaucoup d'oxyanions, forment des complexes métalliques, incluant les perchlorates et périodates de métal..."

- Selon Burrows (2017 p. 330) : "Un oxyacide de la formule H_mXO_n contient normalement m groupes OH, qui peuvent s'ioniser dans l'eau, et $(n - m)$ atomes d'oxygène en liaison double. La Fig. A-I-1. montre les structures de certains oxyacides communs" (tous avec des éléments du groupe P : B, Cl, N, S, P...)

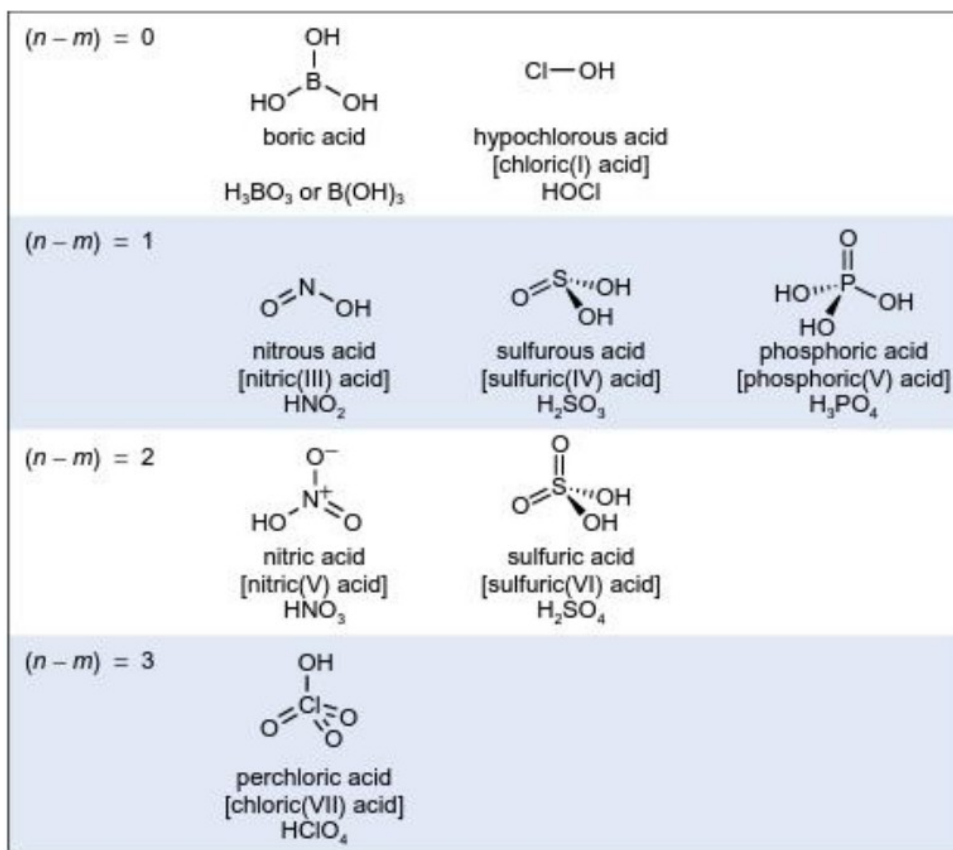


Fig. A-I-1. "La structure d'oxyacides communs de la formule générale H_mXO_n (Burrows 2017 p. 330)

A-2. Minéralogie/géologie

▪ Oxydes

Peuvent être classés comme oxydes environ 320 minéraux, avec les métaux, métalloïdes. Dans la pratique on y inclut les « oxydes multiples » qui, d'un point de vue purement chimique, devraient être considérés comme des sels : spinelles (de type AB_2O_4 qu'on écrit plutôt $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ A étant en sites tétraédriques et B en sites octaédriques d'où des propriétés magnétiques spécifiques)... "Bien que les oxydes simples et les « oxydes multiples » présentent des propriétés très variables, on peut cependant remarquer certaines convergences entre les plus importants d'entre eux : dureté dépassant fréquemment 8 (seuls minéraux ayant une dureté supérieure à 8, à l'exception du diamant) et grande stabilité chimique, d'où une faible solubilité et un point de fusion élevé." (Aubert et al. 1978, p. 137). On peut citer quartz (SiO_2 , incolore en soi, dureté 7), hématite (Fe_2O_3 , éclat métallique, poussière rouge), corindon (Al_2O_3 , dureté 9), cuprite (Cu_2O , rouge carmin), cassitérite (SnO_2 , pratiquement inaltérable), dans les spinelles : magnétite, chromite...

Parce que dans la croûte et le manteau terrestres il y a une surabondance d'oxygène (46,6 % pondéralement dans la croûte), par manque de soufre, mêmes les éléments qui ont une affinité avec ce dernier comme Cu, peuvent former des oxydes.

▪ Silicates

Le silicium (semi-métal) est le deuxième élément le plus abondant pondéralement dans la croûte terrestre, 27,7 %. Il se trouve inévitablement combiné avec l'omniprésent oxygène, si bien que l'unité théorique SiO_2 (pas en terme de minéral mais en terme de composition chimique) représente 59 % de cette croûte en poids.

Le silicium, $Z = 14$, se trouve dans la troisième période (3^e ligne de la table périodique des éléments) à la 14^e colonne (aussi nommée IV_B). Sa formule électronique est $(\text{Ne}) 3s^2 3p^2$. Il lui manque 4 électrons pour remplir sa couche externe à un état stable, aussi chez les silicates la maille fondamentale est l'anion tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Le lien Si-O est probablement plus covalent que ionique (donc la forme des orbitales définit des orientations). C'est l'un des plus forts qui soit pour l'oxygène.

"Les silicates, près de 600 espèces, constituent avec la silice $[\text{SiO}_2]$ environ 95 % en poids de la totalité des minéraux formant la croûte terrestre... Ils se reconnaissent assez facilement : éclat généralement vitreux,

transparents à translucides, forte dureté, densité moyenne 2,6 à 3,3, poussière incolore à grise, même pour les silicates fortement colorés." (Aubert et al. 1978, p. 202). On a une petite présentation des principaux [ici](#) en Annexe A-1.

Biblio

- Akimoto, H. 2016, "Atmospheric Reaction Chemistry", Springer, 433p.
- Atkins, P.W. - Friedman, R.S. 1996 (3rd ed), "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press, 545p. (la 4th ed, [ici](#)).
- Atkins, P. - Overton, T. - Rourke, J. - Weller, M. - Armstrong, F. - Hagerman, M. 2010 (5th édit.), "Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry", Freeman and Company, Oxford University Press, 824p.
- Aubert, G. - Guillemin, C. - Pierrot, R. 1978, "Précis de Minéralogie", Masson, 335p.
- Batakliiev, T. - Georgiev, V. - Anachlov, M. - Rakovsy, S. - Zaikov, G.E. 2014, "Ozone decomposition", Interdiscip. Toxicol., nov. 15, 7(2): 47-59, [là](#).
- Besson, J. 1976, "La chimie minérale", Qsj, PUF, 128p.
- Borden, W.T. - Hoffmann, R. - Stuyver, T. - Chen, B. 2017, "Dioxygen: What Makes This Triplet Diradical Kinetically Persistent?", J. Am. Chem. Soc., 139: 9010-9018, [là](#).
- Brasseur, G. - Solomon, S. 1986, "Aeronomy of the middle Atmosphere", D. Reidel Publ., Dordrecht, 447p.
- Burrows, A. - Holman, J. - Parsons, A. - Pilling, G. - Price, G. 2017 (3rd ed.), "Chemistry", Oxford Univ. Press, 1410 p.
- Catling, D.C - Kasting, J.H. 2017, "Atmospheric Evolution on Inhabited and Lifeless Worlds", Cambridge Univ. Press, 579p. + 12 pl couleur.
- Cox, P.A. 2004 (2nded), "Inorganic Chemistry", Garland Science/BIOS scientific Publishers, 283p.
- Cremer, D. 1983, "General and theoretical aspects of the peroxide group", in Patai, S. "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides": 1-84.
- Crutzen, P.J. - Zimmermann, P.H. 1991, "The changing photochemistry of the troposphere", Tellus, 43AB: 136-51.
- Engel, T. - Reid, P. 2014 (3rd ed.), "Physical Chemistry", Pearson, 1040p.
- Frimer, A.A. 1983, "Singlet oxygen in peroxide chemistry", in Patai, S. "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides": 291-234.
- Frimer, A.A. 1983, "Organic reactions involving the superoxide anion", in Patai, S. "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides": 429-461.
- Greenwood, N.N. - Earnshaw, A. 1998 (1984), "Chemistry of the Elements", Butterworth/Heinemann, 1343p.
- Haagen-Smit, A.J. - Fox, M.M. 1954, "Photochemical Ozone Formation with Hydrocarbons and Automobile Exhaust", Air Repair, 4,3: 105-136.
- Henderson, W. 2000, "Main group Chemistry" Roy. Soc. Chem. 196p.
- Howard, J.A. 1983, "Free-radical reaction mechanisms involving peroxides in solution", in Patai, S. "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides": 235-258.
- Jacob, D. J. 1999(1958), "Introduction to Atmospheric Chemistry", Princeton Univ. Press, 266p.
- Jeannin, Y. - Samuel, E. n.d. "Nomenclature en chimie organique - ions, groupes substituants, radicaux et sels", in Techniques de l'ingénieur, Traité Constantes physico-chimiques.
- Laffite, M. 1967, "Cours de chimie minérale", Dunod, 318p.
- Liou, K.N. 2002 (2nd edit), "An introduction to atmospheric radiation", Academic Press, 577p.
- McQuarrie, D.A. - Simon, J.D. 1977, "Physical Chemistry - A Molecular Approach", University Science Book, 1360p.
- Milcent, R. 2007, "Chimie organique", EDP Sciences, 821p.
- Ogata, Y. - Tomizawa, K. - Furuta, K. 1983, "Photochemistry and radiation chemistry of peroxides", in Patai, S. "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides": 711-775.

- Perrin, R. - Scharff, J-P. 1995, "Chimie industrielle", Masson, 1136p.
- Seinfeld, J.H. - Pandis, S.N. 2016 (3rd ed) "Atmospheric Chemistry and Physics", Wiley, 1120p.
- Sillman, S. - Logan, J.A. - Wofsy, S. 1990, "The Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Hydrocarbons in Regional Ozone Episodes", J. Geophys. Res., Vol. 95, N° D2: 1837-1851
- Thiébaud, J. 2007, "Le radical HO₂ : chimie et instruments de détections", in "Développement d'un spectromètre à cavité optique de haute finesse couplé à la photolyse laser - Mesures spectroscopiques et cinétiques du radical HO₂", Thèse Lille: chapitre 1., pp. 13-20.
- Wayne, R.P. 1985, "Chemistry of atmospheres", Clarendon Press, 361p.
- Zabicky, J. 2006, "Analytical and safety aspects of organic peroxides and related functional groups", in Rappoport, Z. (edit), "The chemistry of peroxides", John Wiley & sons, vol. 2: 597-774.