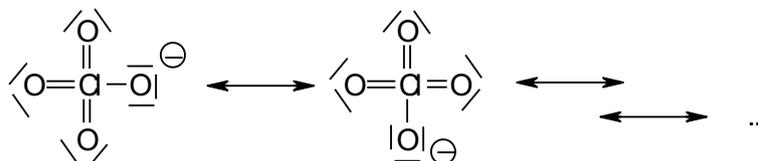


## Corrigé exercice 32

### NOMBRES D'OXYDATION

#### Ion perchlorate $\text{ClO}_4^-$

##### Structure de Lewis :



##### Nombres d'oxydation :

L'oxygène est plus électronégatif que le chlore. On attribue donc formellement à chaque atome d'oxygène les électrons de la (des) liaison(s) covalente(s). Chaque oxygène se retrouve donc avec formellement quatre doublets :

$$no(\text{O}) = -\text{II}$$

Le nombre d'oxydation du chlore se détermine :

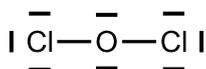
- soit en considérant que, puisque tous les électrons de valence ont été donnés formellement aux atomes O, il n'en reste plus sur le chlore. Comme cet élément a sept électrons de valence lorsqu'il est neutre, on en déduit un **nombre d'oxydation de +VII.**
- soit en appliquant le fait que la somme des n.o. des atomes est égale à la charge de l'ion, soit :  $4 \times (-\text{II}) + no(\text{Cl}) = -1$ , d'où :  **$no(\text{Cl}) = +\text{VII}.$**

##### Remarques :

- +VII est le nombre d'oxydation maximal du chlore car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence. Ceci est à l'origine du préfixe « per » dans le nom « perchlorate », car ce préfixe désigne un n.o. particulièrement élevé d'un élément.
- Méthode rapide courante pour déterminer les n.o. sans écrire la structure de Lewis : s'assurer qu'il n'y a ni liaison F – O ni liaison O – O et en déduire immédiatement que tous les atomes d'oxygène sont – II. Puis en déduire par la somme des n.o. que le chlore est +VII.

#### Anhydride hypochloreux $\text{Cl}_2\text{O}$

##### Structure de Lewis :



##### Nombres d'oxydation :

L'oxygène est plus électronégatif que le chlore. On lui attribue donc formellement les électrons des liaisons covalentes. L'oxygène se retrouve donc avec formellement quatre doublets :

$$no(\text{O}) = -\text{II}$$

Le nombre d'oxydation du chlore se détermine :

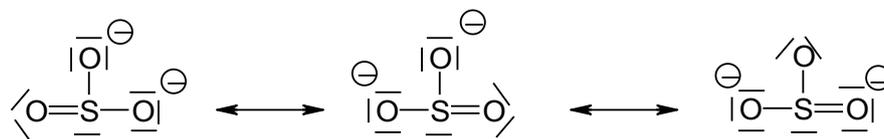
- soit en considérant que, puisque tous les électrons de valence ont été donnés formellement à O, chaque chlore ne conserve que trois doublets soit six électrons. Comme cet élément a sept électrons de valence lorsqu'il est neutre, on en déduit un **nombre d'oxydation de +I.**
- soit en appliquant le fait que la somme des n.o. des atomes est égale à la charge de l'ion, soit :  $(-\text{II}) + 2 \times no(\text{Cl}) = 0$ , d'où  **$no(\text{Cl}) = +\text{I}.$**

### Remarque :

- Méthode rapide courante pour déterminer les n.o. sans écrire la structure de Lewis : s'assurer qu'il n'y a ni liaison F – O ni liaison O – O et en déduire immédiatement que tous les oxygènes sont –II. Puis en déduire par la somme des n.o. que le chlore est +I.

### Ion sulfite $\text{SO}_3^{2-}$

#### Structure de Lewis :



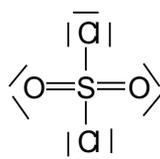
#### Nombres d'oxydation :

Pas de liaison O – O, donc  $no(\text{O}) = -\text{II}$ ;

$3 \times (-\text{II}) + no(\text{S}) = -2$ , donc  $no(\text{S}) = +\text{IV}$ .

### Chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2\text{Cl}_2$

#### Structure de Lewis :



#### Nombres d'oxydation :

Pas de liaison O – O, donc  $no(\text{O}) = -\text{II}$ ;

Le chlore est plus électronégatif que le soufre, on lui attribue le doublet, donc  $no(\text{Cl}) = -\text{I}$ ;

$2 \times (-\text{II}) + 2 \times (-\text{I}) + no(\text{S}) = 0$ , donc  $no(\text{S}) = +\text{VI}$ .

### Remarque :

- +VI est le nombre d'oxydation maximal du soufre car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence.

### Ion permanganate $\text{MnO}_4^-$

Voir le cas de l'ion perchlorate ci-dessus : c'est exactement le même cas en remplaçant « chlore » par « manganèse ».

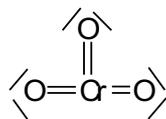
$$no(\text{O}) = -\text{II} \text{ et } no(\text{Mn}) = +\text{VII}$$

### Remarque :

- +VII est le nombre d'oxydation maximal du manganèse car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence (le manganèse est situé colonne 7, il a 7 électrons de valence  $4s^2 3d^5$ ). Ceci est à l'origine du préfixe « per » dans le nom « permanganate », car ce préfixe désigne un n.o. particulièrement élevé d'un élément.

Anhydride chromique  $\text{CrO}_3$

**Structure de Lewis :**



**Nombres d'oxydation :**

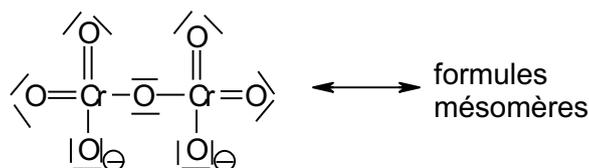
Pas de liaison O – O, donc  $no(\text{O}) = -\text{II}$ ;  
 $3 \times (-\text{II}) + no(\text{Cr}) = 0$ , donc  $no(\text{Cr}) = +\text{VI}$ .

**Remarque :**

✚ +VI est le nombre d'oxydation maximal du chrome car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence (le chrome est situé colonne 6, il a 6 électrons de valence  $4s^1 3d^5$ ).

✚ Ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

**Structure de Lewis :**



**Nombres d'oxydation :**

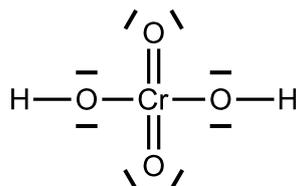
Pas de liaison O – O, donc  $no(\text{O}) = -\text{II}$ ;  
 $7 \times (-\text{II}) + 2no(\text{Cr}) = -2$ , donc  $no(\text{Cr}) = +\text{VI}$ .  
 Les deux atomes Cr ont même *no* car l'ion est symétrique.

**Remarque :**

✚ +VI est le nombre d'oxydation maximal du chrome car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence (le chrome est situé colonne 6, il a 6 électrons de valence  $4s^1 3d^5$ ).

✚ Acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$

**Structure de Lewis :**



**Nombres d'oxydation :**

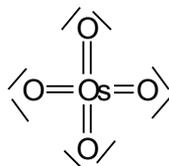
Pas de liaison O – O, donc  $no(\text{O}) = -\text{II}$ ; les atomes H sont liés à des O, donc  $no(\text{H}) = +\text{I}$ .  
 $4 \times (-\text{II}) + 2 \times (+\text{I}) + no(\text{Cr}) = 0$ , donc  $no(\text{Cr}) = +\text{VI}$ .

### Remarque :

- +VI est le nombre d'oxydation maximal du chrome car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence (le chrome est situé colonne 6, il a 6 électrons de valence  $4s^1 3d^5$ ).

### Tétraoxyde d'osmium

#### Structure de Lewis :



#### Nombres d'oxydation :

Pas de liaison O – O, donc  $no(O) = -II$ ;

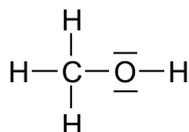
$4 \times (-II) + no(Os) = 0$ , donc  $no(Os) = +VIII$ .

#### Remarques :

- +VIII est le nombre d'oxydation maximal de l'osmium car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence (l'osmium est situé colonne 8, il a 8 électrons de valence  $6s^2 5d^6$ ).
- $OsO_4$  est un oxydant puissant, utilisé notamment dans l'oxydation des alcènes. En quantité catalytique et en présence d'un co-oxydant, il provoque la dihydroxylation syn des alcènes, c'est-à-dire leur oxydation en diol.

### Méthanol

#### Structure de Lewis :



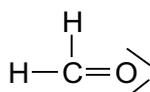
#### Nombres d'oxydation :

Pas de liaison O – O, donc  $no(O) = -II$ ; les atomes H sont liés à des O ou des C, donc  $no(H) = +I$ .

$(-II) + 4 \times (+I) + no(C) = 0$ , donc  $no(C) = -II$ .

### Méthanal

#### Structure de Lewis :



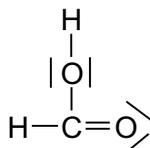
#### Nombres d'oxydation :

Pas de liaison O – O, donc  $no(O) = -II$ ; les atomes H sont liés à C, donc  $no(H) = +I$ .

$(-II) + 2 \times (+I) + no(C) = 0$ , donc  $no(C) = 0$ .

Acide méthanoïque

**Structure de Lewis :**



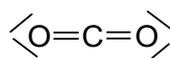
**Nombres d'oxydation :**

Pas de liaison O – O, donc  $no(\text{O}) = -\text{II}$ ; les atomes H sont liés à O ou à C, donc  $no(\text{H}) = +\text{I}$ .

$2 \times (-\text{II}) + 2 \times (+\text{I}) + no(\text{C}) = 0$ , donc  $no(\text{C}) = +\text{II}$ .

Dioxyde de carbone

**Structure de Lewis :**



**Nombres d'oxydation :**

Pas de liaison O – O, donc  $no(\text{O}) = -\text{II}$

$2 \times (-\text{II}) + no(\text{C}) = 0$ , donc  $no(\text{C}) = +\text{IV}$

**Remarque :**

+IV est le nombre d'oxydation maximal du carbone car cela correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence.

Oxygène et hydrogène

**Remarque sur O et H :** Dans toutes les molécules ou ions moléculaires de l'exercice, l'oxygène est à son nombre d'oxydation minimal (-II), qui correspond au remplissage formelle de sa couche de valence, et l'hydrogène est à son nombre d'oxydation maximal (+I) qui correspond à la perte formelle de son électron de valence.

Couples Red/Ox apparaissant dans l'exercice

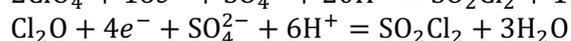
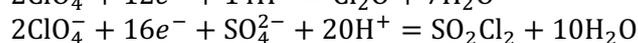
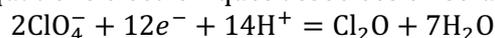
Pour trouver les couples, il faut raisonner par élément chimique.

**Chlore :** on le trouve à trois n.o. différents :

n.o.	espèce
+VII	$\text{ClO}_4^-$
+I	$\text{Cl}_2\text{O}$
-I	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$

Ainsi, les couples  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2\text{O}$  ;  $\text{ClO}_4^-/\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}_2\text{O}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sont des couples Ox/Red de l'élément chlore.

Demi-équations électroniques associées en solution aqueuse :

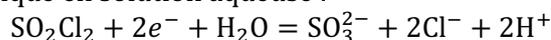


*Remarque :* pour équilibrer en soufre sans qu'il change de n.o. (+VI dans  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), on a utilisé l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , qui est l'ion le plus courant du soufre +VI en solution aqueuse.

**Soufre :** on le trouve à deux n.o. différents :

n.o.	espèce
+VI	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
+IV	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

Le couple SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est donc un couple Ox/Red du soufre, auquel on peut associer la demi-équation électronique en solution aqueuse :



**Chrome :** Dans les trois espèces de l'exercice, le chrome est au n.o. de +VI. Il n'y a donc pas de couple Ox/Red identifiable.

Ces trois espèces sont d'excellents oxydants (n.o. maximum du chrome) et sont très utilisés pour cette propriété. Cependant, on cherche à réduire leur utilisation en raison de leur toxicité.

CrO<sub>3</sub> est utilisé en solvant non aqueux, par exemple lorsqu'on veut oxyder des alcools primaires en s'arrêtant au stade de l'aldéhyde.

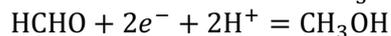
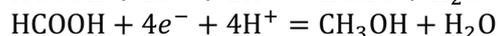
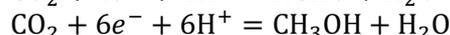
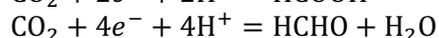
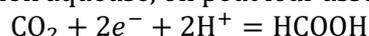
H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> sont deux espèces rencontrées en solution aqueuse. Ils constituent un couple acido-basique (2H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> = Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O).

**Carbone :** Le méthanol peut s'oxyder à trois stades différents : aldéhyde, acide carboxylique et dioxyde de carbone :

n.o.	espèce
+IV	CO <sub>2</sub>
+II	HCOOH
0	HCHO
-II	CH <sub>3</sub> OH

Les couples CO<sub>2</sub>/HCOOH ; CO<sub>2</sub>/HCHO ; CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH ; HCOOH/HCHO ; HCOOH/CH<sub>3</sub>OH et HCHO/CH<sub>3</sub>OH sont donc tous les couples Ox/Red identifiables.

En solution aqueuse, on peut leur associer les demi-équations électroniques suivantes :



Notons que le degré +IV, à savoir CO<sub>2</sub>, est obtenu par oxydation maximale de toute molécule organique... c'est-à-dire par combustion dans le dioxygène.