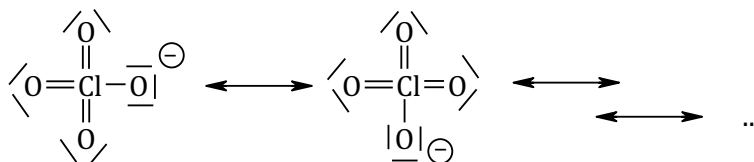


Corrigé exercice 33

NOMBRES D'OXYDATION

Ion perchlorate 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 :

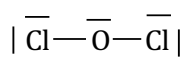
- soit en considérant que, puisque tous les électrons de valence ont été donnés formellement aux atomes O, il n'en reste plus sur le chlore. Comme cet élément a sept électrons de valence lorsqu'il est neutre, on en déduit un **nombre d'oxydation de +VII.**
- soit en appliquant le fait que la somme des 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.
- Dans le réactif de **Lemieux-Johnson**, on retrouve un oxydant puissant similaire, l'ion periodate, où c'est l'iode qui est au n.o. +VII, son n.o. maximal.

Anhydride hypochloreux Cl_2O

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.**

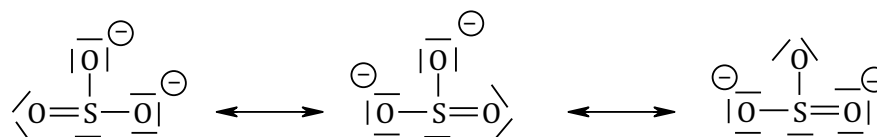
- soit en appliquant le fait que la somme des n.o. des atomes est égale à la charge de l'ion, soit : $(-II) + 2 \times no(\text{Cl}) = 0$, d'où $no(\text{Cl}) = +I$.

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 SO_3^{2-}

Structure de Lewis :

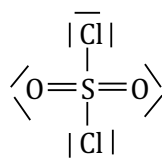


Nombres d'oxydation :

- Pas de liaison O – O, donc $no(\text{O}) = -II$;
- $3 \times (-II) + no(\text{S}) = -2$, donc $no(\text{S}) = +IV$.

Chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2

Structure de Lewis :



Nombres d'oxydation :

- Pas de liaison O – O, donc $no(\text{O}) = -II$;
- Le chlore est plus électronégatif que le soufre, on lui attribue le doublet, donc $no(\text{Cl}) = -I$;
- $2 \times (-II) + 2 \times (-I) + no(\text{S}) = 0$, donc $no(\text{S}) = +VI$.

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 MnO_4^-

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

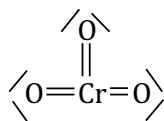
$$no(\text{O}) = -II \text{ et } no(\text{Mn}) = +VII$$

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 CrO₃

Structure de Lewis :



Nombres d'oxydation :

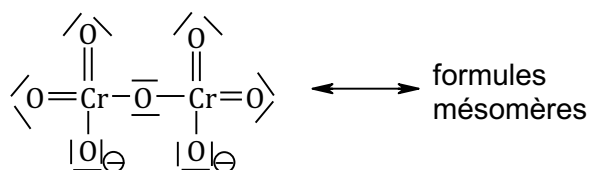
Pas de liaison O – O, donc $no(\text{O}) = -\text{II}$;
 $3 \times (-\text{II}) + no(\text{Cr}) = 0$, donc $no(\text{Cr}) = +\text{VI}$.

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 Cr₂O₇²⁻

Structure de Lewis :



Nombres d'oxydation :

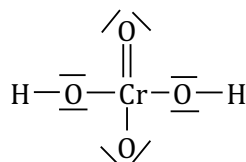
Pas de liaison O – O, donc $no(\text{O}) = -\text{II}$;
 $7 \times (-\text{II}) + 2no(\text{Cr}) = -2$, donc $no(\text{Cr}) = +\text{VI}$.
 Les deux atomes Cr ont m\u00eame *no* car l'ion est sym\u00e9trique.

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 H₂CrO₄

Structure de Lewis :



Nombres d'oxydation :

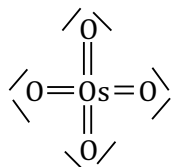
Pas de liaison O – O, donc $no(\text{O}) = -\text{II}$; les atomes H sont li\u00e9s \u00e0 des O, donc $no(\text{H}) = +\text{I}$.
 $4 \times (-\text{II}) + 2 \times (+\text{I}) + no(\text{Cr}) = 0$, donc $no(\text{Cr}) = +\text{VI}$.

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 $no(O) = -II$;

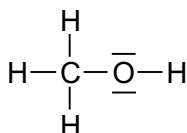
$4 \times (-II) + no(Os) = 0$, donc $no(Os) = +VIII$.

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. Il est également le catalyseur dans la coupure oxydante de Lemieux-Johnson.

Méthanol

Structure de Lewis :



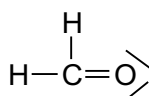
Nombres d'oxydation :

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 :



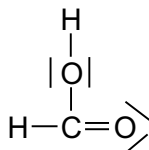
Nombres d'oxydation :

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 :

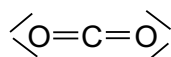


Nombres d'oxydation :

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

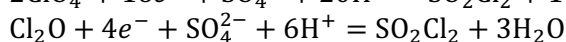
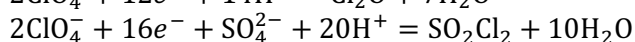
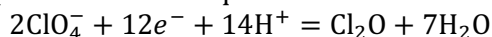
Pour trouver les couples, il faut raisonner par élément chimique.

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

n.o.	espèce
+VII	ClO_4^-
+I	Cl_2O
-I	SO_2Cl_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 :

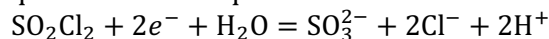


Remarque : pour équilibrer en soufre sans qu'il change de n.o. (+VI dans SO_2Cl_2), on a utilisé l'ion sulfate SO_4^{2-} , qui est l'ion le plus courant du soufre +VI en solution aqueuse.

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

n.o.	espèce
+VI	SO ₂ Cl ₂
+IV	SO ₃ ²⁻

Le couple SO₂Cl₂/SO₃²⁻ 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.

CrO₃ est utilisé en solvant non aqueux, par exemple lorsqu'on veut oxyder des alcools primaires en s'arrêtant au stade de l'aldéhyde.

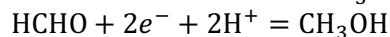
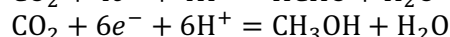
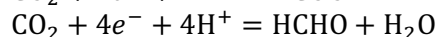
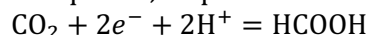
H₂CrO₄ et Cr₂O₇²⁻ sont deux espèces rencontrées en solution aqueuse. Ils constituent un couple acido-basique (2H₂CrO₄ = Cr₂O₇²⁻ + 2H⁺ + H₂O).

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

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

Les couples CO₂/HCOOH ; CO₂/HCHO ; CO₂/CH₃OH ; HCOOH/HCHO ; HCOOH/CH₃OH et HCHO/CH₃OH 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 CO₂, est obtenu par oxydation maximale de toute molécule organique... c'est-à-dire par combustion dans le dioxygène.