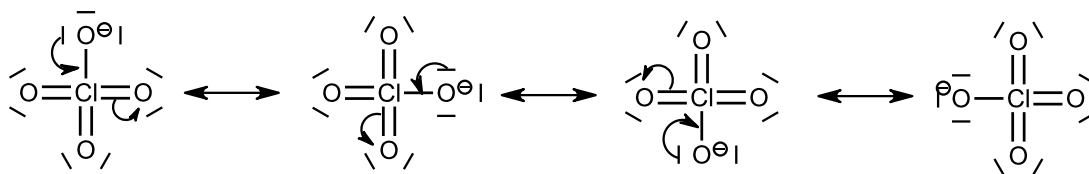


Corrigé exercice 1

NOMBRES D'OXYDATION

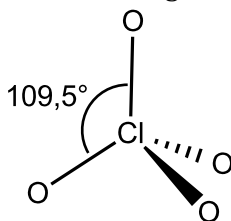
Ion perchlorate ClO_4^-

Structure de Lewis :



Géométrie :

Le type VSEPR est AX_4E_0 : les quatre liaisons $\text{Cl} - \text{O}$ sont rigoureusement de même nature (même longueur, même caractère répulsif), en raison de l'équivalence des quatre formules mésomères. La molécule est donc un **tétraèdre régulier**, tous les angles valent $109,5^\circ$.



Nombres d'oxydation :

L'oxygène est plus électronégatif que le chlore. On attribue donc formellement à chaque oxygène les électrons de la (des) liaison(s) covalente(s). Chaque oxygène se retrouve donc avec formellement quatre doublets : nombre d'oxydation -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 : $4 \times (-II) + no(\text{Cl}) = -1$, d'où $no(\text{Cl}) = +VII$

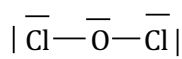
Remarque :



+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.

Anhydride hypochloreux Cl₂O

Structure de Lewis :



Géométrie :

Le type VSEPR est AX₂E₂ : on prévoit donc une géométrie *dérivée* du tétraèdre régulier (angles idéaux 109,47°).

Cependant, deux sommets du tétraèdre sont occupés par des doublets non liants : il s'agit donc d'une **molécule coudée**. En raison de la répulsivité plus grande des doublets non liants, on s'attend à un angle Cl – O – Cl légèrement inférieur à 109,5°.

En réalité, l'angle expérimental est de 110,8°. Ceci pourrait s'interpréter par la relative grande taille de l'atome de chlore par rapport à l'oxygène : la liaison Cl – O serait assez courte pour que les deux atomes de chlore se retrouvent assez proches pour entrer en répulsion stérique.

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 :

nombre d'oxydation - II.

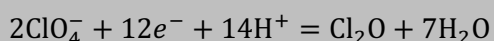
Le nombre d'oxydation du chlore se détermine :

- 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 × no(Cl) = 0, d'où no(Cl) = +I.

Couple ClO₄⁻/Cl₂O

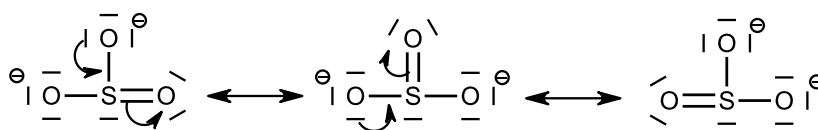
Les deux questions précédentes montrent immédiatement que le couple ClO₄⁻/Cl₂O **est un couple d'oxydoréduction de l'élément chlore**, où ClO₄⁻ est l'oxydant et Cl₂O le réducteur (n.o. : +VII/+I).

Demi-équation électronique :



Ion sulfite SO_3^{2-}

Structure de Lewis :



Géométrie :

Le type VSEPR est AX_3E_1 : on prévoit donc une géométrie dérivée du tétraèdre régulier (angles idéaux $109,47^\circ$).

Cependant, un sommet du tétraèdre est occupé par un doublet non liant : il s'agit donc d'un ion **pyramidal à base triangulaire** de sommet S.

Les trois liaisons S – O sont rigoureusement de même longueur et de même répulsivité, car les trois formules mésomères montrent qu'elles sont parfaitement équivalentes, intermédiaires entre liaison simple et double. Le doublet non liant étant plus répulsif, les angles $\widehat{\text{OSO}}$ sont légèrement inférieurs à 109° .



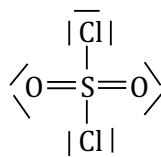
Nombres d'oxydation :

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

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

Chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2

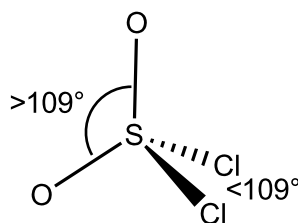
Structure de Lewis :



Géométrie :

Le type VSEPR est AX_4E_0 . La molécule est donc **tétraédrique**.

Les angles sont proches de $109,47^\circ$, mais pas tous égaux car une liaison double est plus répulsive qu'une simple. On peut donc s'attendre à une légère ouverture de l'angle $\widehat{\text{OSO}}$ au détriment de l'angle $\widehat{\text{ClSCl}}$.



Nombres d'oxydation :

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

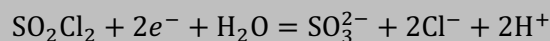
Le chlore est plus électronégatif que le soufre, on lui attribue le doublet, donc $\boxed{no(\text{Cl}) = -\text{I}}$;

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

Couple $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_3^{2-}$

$\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_3^{2-}$ est un couple d'oxydoréduction du soufre (+VI/+IV), dont SO_2Cl_2 est l'oxydant et SO_3^{2-} le réducteur.

Demi-équation électronique :

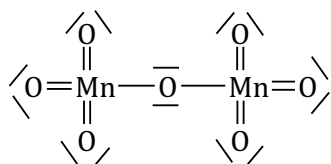


Ion permanganate MnO_4^-

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

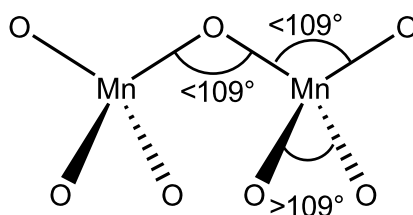
Anhydride permanganique Mn_2O_7

Structure de Lewis :



Géométrie :

- Type AX_2E_2 autour de l'oxygène central : géométrie **coudée**, avec des angles légèrement inférieurs à 109° en raison de la répulsivité des doublets non liants (mais l'effet stérique pourrait contrecarrer cette prévision).
- Type AX_4E_0 autour d'un atome de manganèse. Les liaisons $\text{Mn} - \text{O}_{\text{externes}}$ sont doubles, donc plus **courtes** et plus répulsives que ne l'est la liaison $\text{Mn} - \text{O}_{\text{central}}$, simple. Les angles $\text{O}_{\text{ext}}\text{MnO}_{\text{ext}}$ sont donc légèrement supérieurs à 109° , contre un peu moins pour les angles $\text{O}_{\text{ext}}\text{MnO}_{\text{centr}}$.



Nombres d'oxydation :

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

$7 \times (-\text{II}) + no(\text{Mn}) = 0$, donc $no(\text{Mn}) = +\text{VII}$.

Remarque :

Notons qu'il s'agit du degré d'oxydation maximal du manganèse, d'où le préfixe « per ».

Couple $\text{Mn}_2\text{O}_7/\text{MnO}_4^-$

Mn est aussi au nombre d'oxydation +VII dans les deux espèces de ce couple. Ce **n'est donc pas un couple d'oxydoréduction mais un couple acido-basique**, dont Mn_2O_7 est l'acide :

