

3) La première OA de type d que l'on rencontre est $3d$ car d correspond à $\ell = 2$ et $0 \leq \ell < n$. Or, d'après la règle de Klechkowski l'OA $3d$ se remplit après l'OA $4s$.

On est donc dans la 4^{ème} période lorsqu'on rencontre le premier élément du bloc d .

4) Le bloc f comporte 14 colonnes, car les OA nf peuvent contenir de 1 à 14 électrons. Pour le montrer, on rappelle que la lettre f correspond au nombre quantique secondaire $\ell = 3$. Par conséquent, le nombre quantique magnétique m_ℓ ($-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$) peut prendre 7 valeurs : $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Il y a donc 7 OA de type f .

D'après le principe de Pauli, chaque OA ne peut décrire que deux électrons au maximum, donc les sept OA f peuvent bien contenir un maximum de 14 électrons :

Le bloc f comporte 14 colonnes.

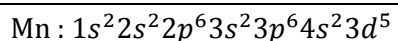
La première OA de type f que l'on rencontre est $4f$ car $\ell = 3$ et $0 \leq \ell < n$.

Or, d'après la règle de Klechkowski l'OA $4f$ se remplit après l'OA $6s$. On est donc dans la 6^{ème} période lorsqu'on rencontre la première série d'éléments du bloc f : les lanthanides.

Les actinides sont donc dans la période suivante, $n = 7$.

lanthanides : période 6
actinides : période 7

5) Le manganèse est dans la quatrième période, il contient donc $4s$ dans sa configuration. Il est dans la colonne n°7, soit la 5^{ème} du bloc d . Sa configuration électronique se termine donc par d^5 . Il reste à appliquer la règle de Klechkowski pour trouver :



L'atome étant neutre, il suffit de compter les électrons pour trouver aussi le numéro atomique :

$$Z(\text{Mn}) = 25$$

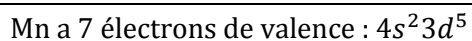
6) La masse molaire d'un isotope de nombre de masse A est $M \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La précision de cette approximation est très bonne, nettement meilleure que 1%. Le seul entier compatible avec $M = 54,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec cette précision est donc :

$$A = 55$$

A est le nombre de nucléons dans le noyau d'un atome de manganèse ; celui-ci contient donc :

$$Z = 25 \text{ protons}$$
$$N = A - Z = 30 \text{ neutrons}$$

7) Les électrons de valence sont ceux des OA de n le plus élevé, ici les électrons $4s$, et ceux de l'OA $3d$, qui est incomplète.



8) Les électrons célibataires ne peuvent se trouver que dans des OA incomplètes, donc ici dans les OA $3d$. On applique la règle de Hund : lorsque plusieurs OA dégénérées sont disponibles, les électrons occupent le maximum d'OA à spins parallèles (même nombre m_s) avant de s'apparier. Comme il y a 5 électrons et qu'il y a 5 OA $3d$, on en déduit que

Mn possède 5 électrons célibataires (un sur chacune des cinq OA $3d$).

9) Pour une OA d , $\ell = 2$:

Les 5 valeurs de m_ℓ (une pour chaque électron) sont donc $-2, -1, 0, +1$ et $+2$.

Selon la règle de Hund, les électrons sont à spins parallèles, ce qui signifie que :

$$\text{les 5 électrons ont } m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou bien les 5 électrons ont } m_s = -\frac{1}{2}.$$

15) On divise la valeur en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par le nombre d'Avogadro $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ pour avoir l'énergie d'ionisation correspondant à un unique atome, et on multiplie par 1000 pour convertir les kilojoules en joules.

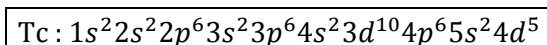
Ensuite, on sait que $1\text{eV} = e \times (1 \text{ V}) = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. On divise donc par $1,60 \cdot 10^{-19}$ pour convertir les joules en électronvolts :

$$E_I(1) = \frac{717,3 \times 1000}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} \text{ eV}$$

II) Éléments de la même colonne ou de la même ligne

Le technétium

16) Étant sous le manganèse, on déduit immédiatement que la configuration électronique du technétium se termine par $4d^5$. On utilise donc la règle de Klechkowski jusqu'à rencontrer $4d^5$:



L'atome étant neutre, il suffit de compter les électrons pour trouver aussi le numéro atomique :

$$Z(\text{Tc}) = 43$$

Remarque : en réalité, la configuration électronique du technétium est une exception à la règle de Klechkowski ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^6$).

17) Soit un échantillon contenant initialement N atomes d'un isotope radioactif. La période radioactive, ou demi-vie, est

la durée nécessaire pour que la moitié de l'échantillon se soit désintégré, c'est-à-dire la durée nécessaire pour qu'il ne reste que $\frac{N}{2}$ atomes.

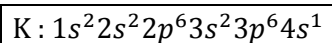
18) L'âge de la Terre est d'environ 4,5 milliards d'années. La demi-vie du technétium étant d'environ $1/1000^{\text{ème}}$ de cette durée, on en déduit qu'il ne doit quasiment plus rester d'atomes ^{98}Tc datant de la formation de la Terre dans la nature.

Les atomes de technétium que l'on trouve sont issus de désintégrations radioactives d'éléments plus lourds.

Le potassium

19) Les métaux alcalins sont des éléments situés dans la première colonne de la classification périodique, c'est-à-dire la 1^{ère} colonne du bloc s . Leur configuration électronique se termine donc par s^1 . De plus, le potassium étant à la 4^{ème} période, son n_{max} vaut 4.

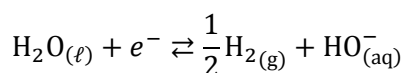
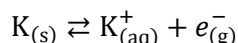
On applique donc la règle de Klechkowski jusqu'à $4s^1$, ce qui permet de vérifier ces deux conditions :



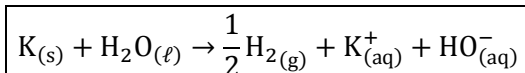
L'atome étant neutre, il suffit de compter les électrons pour trouver aussi le numéro atomique :

$$Z(\text{K}) = 19$$

20) Le potassium étant l'un des éléments les moins électronégatifs du tableau périodique, il est très réducteur et cède très facilement son unique électron de valence à l'eau, pour donner l'ion K^+ . L'eau est en effet oxydante, comme le rappelle la demi-équation rappelée dans l'énoncé.



Le bilan est (en additionnant les demi-équations électroniques pour faire disparaître l'électron) :



S'il y a assez d'eau, cette réaction est totale, entraîne la disparition du morceau de potassium et on obtient une solution basique d'hydroxyde de potassium. Cette réaction est très violente, le dihydrogène produit s'enflamme.

Le potassium est un métal très réducteur.

21) Les fumées sont de l'oxyde de potassium (corps composé de K et O). Pour trouver sa formule, on détermine les ions formels qui le constituent.

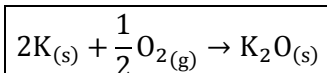
Le potassium est beaucoup moins électronégatif que l'oxygène et il possède un seul électron de valence ($4s^1$) : l'ion du potassium dans l'oxyde est donc K^+ .

L'oxygène ($Z = 8 ; 1s^2 2s^2 2p^4$), accepte facilement deux électrons jusqu'à compléter sa couche de valence et acquérir la configuration électronique du néon : l'ion de l'oxygène est donc O^{2-} .

L'oxyde de potassium étant neutre, il y a deux fois plus d'ions K^+ que d'ions O^{2-} :

Les fumées blanches sont donc de l'oxyde de potassium de formule K_2O .

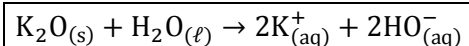
La combustion a pour équation :



22) K et O étant très éloignés dans la classification périodique, leur différence d'électronégativité est grande. La liaison est donc essentiellement **ionique**. Les ions dont on a parlé dans la question précédente existent donc bien dans l'oxyde. En présence d'eau, les ions sont solvatés et dispersés. Il y a libération d'ions $K^+_{(aq)}$ et $O^{2-}_{(aq)}$, ce dernier ion étant une base forte qui réagit avec l'eau pour donner HO^- .

La solution devient donc basique.

L'équation de mise en solution (totale s'il y a assez d'eau) est :

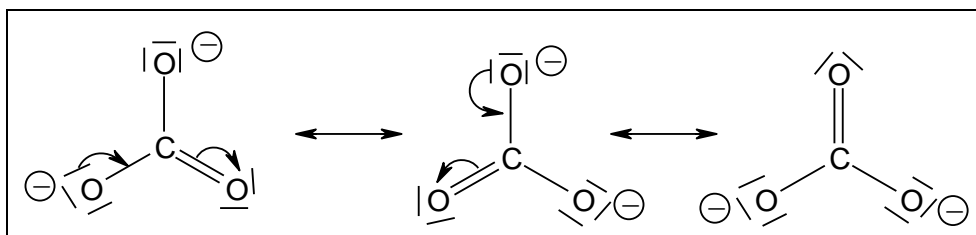


III) Les minerais du manganèse

23) On a déjà dit précédemment que l'oxygène, très électronégatif, donnait, au moins formellement, l'ion O^{2-} . La formule brute étant MnO_2 , on en déduit, par électroneutralité, que :

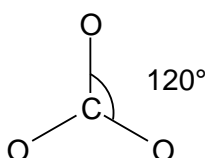
l'ion du manganèse dans la pyrolusite est Mn^{4+} .

24) Ion carbonate, à représenter par trois formules mésomères équivalentes :



25) Le carbone est entouré de trois liaisons : le type VSEPR est donc AX_3 . Dans l'**hybride de résonance**, l'atome de carbone est entouré de trois liaisons parfaitement équivalentes : même répulsivité, **même longueur**. Il n'y a donc aucune déformation.

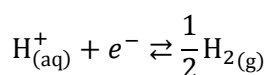
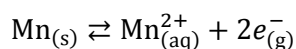
L'ion carbonate est un parfait triangle équilatéral.



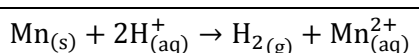
IV) Quelques réactions du manganèse

26) Comme de nombreux métaux, un morceau de manganèse laissé à l'air libre ou dans l'eau tend à se recouvrir d'une couche d'oxyde (ou carbonate, ou hydroxyde, ou autre...). Cette couche est relativement étanche, ce qui protège le métal de l'oxydation.

27) L'eau joue son rôle d'oxydant via l'ion H^+ (demi-équation électronique fournie dans l'énoncé). Comme H^+ n'est pas un oxydant très fort, il est peu probable qu'il arrache les sept électrons de valence du manganèse. On obtient plutôt l'ion Mn^{2+} (les deux électrons 4s sont les plus faciles à arracher).

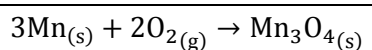


Le bilan est (on multiplie la deuxième équation par 2 et on les additionne pour faire disparaître les électrons) :



On peut recueillir le dihydrogène dans un tube à essais retourné préalablement rempli d'eau. On présente alors une allumette enflammée à la sortie du tube et on entend un « jappement » caractéristique.

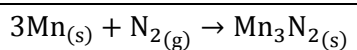
28) Avec le dioxygène :



L'ion de l'oxygène est, comme expliqué précédemment, l'ion O^{2-} . 4 ions O^{2-} portent donc 8 charges négatives, qui doivent être compensées par 3 ions du manganèse. Comme il ne peut exister que des charges entières, on en déduit qu'il doit exister plusieurs types de cations du manganèse !

L'ion Mn^{2+} étant très courant, on peut proposer que sur 3 ions de Mn, **2 sont des ions Mn^{2+}** et **1 est un ion Mn^{4+}** . Ceci assure 8 charges positives pour 3 ions de Mn, donc la neutralité de l'oxyde.

Avec le diazote :

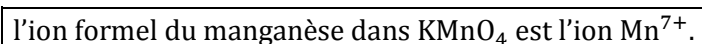


L'azote est situé juste à gauche de l'oxygène dans la classification. ($Z = 7$; $1s^2 2s^2 2p^3$). Il accepte donc facilement trois électrons jusqu'à compléter sa couche de valence et acquérir la configuration électronique du néon : l'ion de l'azote est donc N^{3-} . Par électroneutralité, on déduit que l'ion du manganèse est Mn^{2+} .

V) Synthèse du dichlore au laboratoire

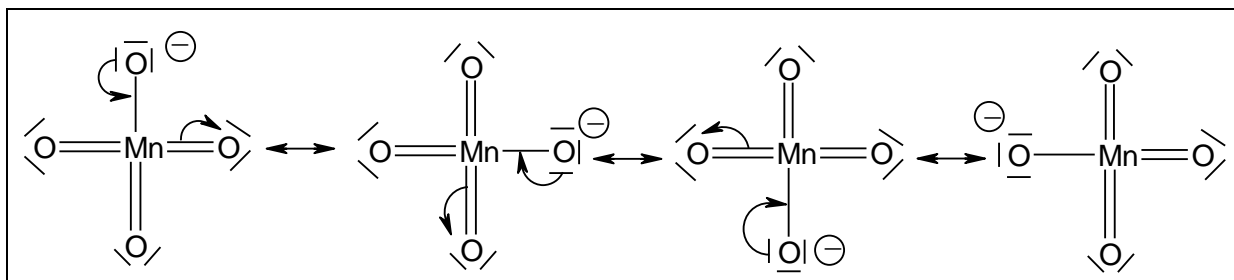
Le permanganate de potassium

29) En description ionique, le potassium est sous forme d'ion K^+ et l'oxygène d'ion O^{2-} . Par neutralité,



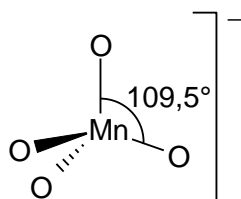
Comme Mn a sept électrons de valence, il s'agit de l'ion du manganèse le plus chargé positivement que l'on puisse rencontrer couramment.

30) L'ion permanganate se représente par quatre formes mésomères équivalentes :



31) Le manganèse est entouré de quatre liaisons : le type VSEPR est donc AX_4 . Dans l'**hybride de résonance**, l'atome de manganèse est entouré de quatre liaisons parfaitement équivalentes : même répulsivité, **même longueur**. Il n'y a donc aucune déformation.

L'ion permanganate est un tétraèdre parfaitement régulier.



Production de dichlore au laboratoire

32) Les halogènes font partie de la famille des halogènes, donc de la

colonne n°17 du tableau périodique.

Le premier halogène appartient à la deuxième période :

Le premier halogène est le fluor.

Les halogènes ont tous pour configuration électronique de valence ns^2np^5 :

Les halogènes ont sept électrons de valence.

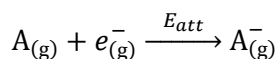
33) Le deuxième halogène est dans la troisième période de la classification. On écrit donc la configuration électronique jusqu'à $3p^5$:

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

L'atome étant neutre, il suffit de compter les électrons pour trouver aussi le numéro atomique :

$Z(\text{Cl}) = 17$

34) L'affinité électronique A_E d'un élément est l'opposé de son énergie d'attachement électronique E_{att} , cette dernière étant l'énergie à fournir pour attacher un électron à un atome A en phase gazeuse, donc pour réaliser :



$$A_E = -E_{att}$$

De gauche à droite dans une ligne du tableau périodique, le noyau est de plus en plus chargé et le nombre d'électrons de cœur qui masquent le noyau est le même. Un électron supplémentaire est donc de plus en plus attiré, l'énergie d'attachement est de plus en plus négative, donc l'affinité électronique de plus en plus grande (malgré des irrégularités).

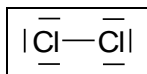
Ainsi, **les halogènes ont l'affinité électronique la plus grande**.

Quand on passe à la colonne des gaz nobles, certes le noyau est plus chargé mais la couche de valence est complète et **ne peut accueillir d'électron supplémentaire**. Attacher un électron supplémentaire ne peut se faire que dans une couche de n supérieur, la répulsion électronique l'emporte alors, ce qui




se traduit par une énergie d'attachement électronique positive, donc une affinité électronique négative.

$$A_E(\text{Ar}) < 0 < A_E(\text{Cl})$$

35) Dichlore :



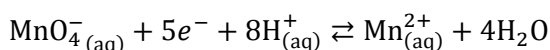
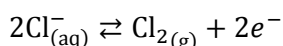
36) Voici la signification des pictogrammes de sécurité (on ne demandait bien sûr pas tous ces détails sur la copie) :

	Ces produits empoisonnent rapidement, même à faible dose. Ils peuvent provoquer des effets très variés sur l'organisme : nausées, vomissements, maux de tête, perte de connaissance ou d'autres troubles plus importants entraînant la mort.
	Ces produits entrent dans une ou plusieurs de ces catégories : <ul style="list-style-type: none"> • produits concérogènes : ils peuvent provoquer le cancer ; • produits mutagènes : ils peuvent modifier l'ADN des cellules et peuvent alors entraîner des dommages sur la personne exposée ou sur sa descendance (enfants, petits-enfants...) ; • produits toxiques pour la reproduction : ils peuvent avoir des effets néfastes sur la fonction sexuelle, diminuer la fertilité ou provoquer la mort du fœtus ou des malformations chez l'enfant à naître ; • produits qui peuvent modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux... Selon les produits, ces effets toxiques apparaissent si l'on a été exposé une seule fois ou bien à plusieurs reprises ; • produits qui peuvent entraîner de graves effets sur les poumons et qui peuvent être mortels s'ils pénètrent dans les voies respiratoires (après être passés par la bouche ou le nez ou bien lorsqu'on les vomit) ; • produits qui peuvent provoquer des allergies respiratoires (asthme, par exemple).
	Ces produits peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion s'ils sont en présence de produits inflammables. On les appelle des produits comburants.

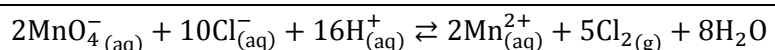
La réaction doit évidemment être menée sous la hotte pour que l'on ne risque pas de respirer les vapeurs hautement toxiques du dichlore.

Rappelons que le dichlore a été utilisé comme arme chimique dans les guerres de tranchée lors de la première guerre mondiale.

37) L'ion chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ est oxydé en dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, alors que l'ion permanganate $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ est réduit en ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$.



Le bilan est (on multiplie la première équation par 5 et la deuxième équation par puis on les additionne pour faire disparaître les électrons) :



Combustion de l'aluminium dans le dichlore

38) On écrit la configuration électronique de l'aluminium ($Z = 13$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

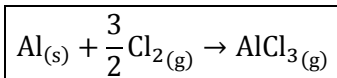
On en déduit que l'aluminium possède 3 électrons de valence ($3s^2 3p^1$). Dans AlCl_x , si on adopte une description ionique, on trouvera donc a priori l'aluminium sous forme d'ion Al^{3+} alors que le chlore, beaucoup plus électronégatif, se trouve sous forme d'ion Cl^- pour avoir une couche de valence

complète.

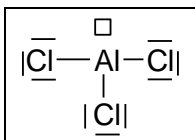
Par électroneutralité, on en déduit que le chlorure d'aluminium a pour formule AlCl_3 .

$$x = 3$$

La combustion de l'aluminium dans le dichlore a donc pour équation :



39) Si on adopte maintenant une description moléculaire pour AlCl_3 (cette molécule existe en phase gazeuse), on obtient la structure de Lewis suivante, où l'aluminium reste lacunaire pour éviter les charges formelles ; ceci est possible car Al fait partie de la colonne 13 :



40) L'aluminium est entouré de trois liaisons : le type VSEPR est donc AX_3 . Les trois liaisons sont identiques, il n'y a aucune déformation.

AlCl_3 est un triangle équilatéral.

