

2C7141

École Normale Supérieure Paris-Saclay

SECOND CONCOURS –ADMISSION EN CYCLE MASTER CHIMIE

Session 2017

Épreuve de Chimie-Physique

Durée : 3 heures

Aucun document n'est autorisé.

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé selon la circulaire n°99018 du 1^{er} février 1999. De plus, une seule calculatrice est admise sur la table, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Ce sujet comporte quelques questions signalées par un astérisque (*). Ces questions demandant *a priori* un temps de réflexion voire de rédaction plus conséquent que pour les autres, un traitement complet de celles-ci sera valorisé dans l'évaluation de la copie du candidat.

Quelques données utiles pour répondre à certaines questions sont fournies en annexe à la fin de ce sujet.

Ce sujet, composé de quatre parties, est consacré à l'étude du dioxygène dissous dans l'eau des milieux naturels. La concentration en dioxygène dissous est cruciale pour la vie des organismes aquatiques et il est important de pouvoir la mesurer régulièrement avec une précision suffisante pour comprendre et prévenir certaines pollutions des milieux naturels. Dans un premier temps sera décrite la solubilité du dioxygène ainsi que sa concentration effective dans différents milieux puis trois méthodes de mesure de la concentration de ce gaz dissous en phase aqueuse seront analysées.

Si les différentes parties de ce sujet traitent du même thème, celles-ci sont fortement indépendantes les unes des autres.

Ce sujet comporte un document-réponse, à rendre avec la copie.

La littérature scientifique citée dans ce sujet correspond aux articles suivants :

Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures, M. Geng, Z. Duan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74, 5631-5640

Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, L. Winkler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1888, 21, 2843-2854

Optical Oxygen Sensors utilising the luminescence of platinum metals complexes, A. Mills, *Platinum Metals Rev.*, 1997, 41, 115-127

Spectra of porphyrins, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, 6, 138-163

Optical Characteristics of a Ruthenium(II) Complex Immobilized in a Silicone Rubber Film for Oxygen Measurement, X. Li, F. Ruan, K. Wong, *Analyst*, 1993, 118, 289-292

Partie 1: le dioxygène dissous en milieu naturel

Le dioxygène dissous peut être trouvé dans toutes les eaux naturelles mais sa concentration varie de manière importante selon plusieurs facteurs dont quelques exemples sont présentés dans cette première partie.

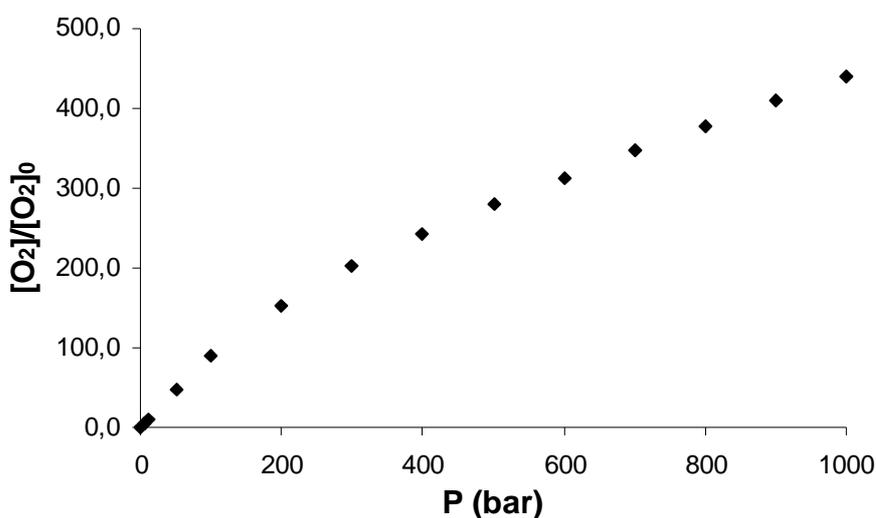
1.1. À l'aide des données fournies dans l'énoncé, déterminer l'enthalpie libre standard de dissolution du dioxygène dans l'eau à 25°C, $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$. Commenter.

1.2. Calculer la concentration massique en dioxygène dissous à la surface d'un lac dont l'eau est à 25°C et qui est soumis à une pression de 1 bar (*on considèrera ici l'eau du lac comme pure*).

1.3.a. Quel sera l'effet d'une diminution de la température de l'eau sur cette concentration ? Justifier.

1.3.b. **En négligeant l'effet de la pression**, compléter le document-réponse faisant figurer l'allure de la température de l'eau d'un lac en fonction de la profondeur en y ajoutant une allure de l'évolution de la solubilité en dioxygène en fonction de la profondeur.

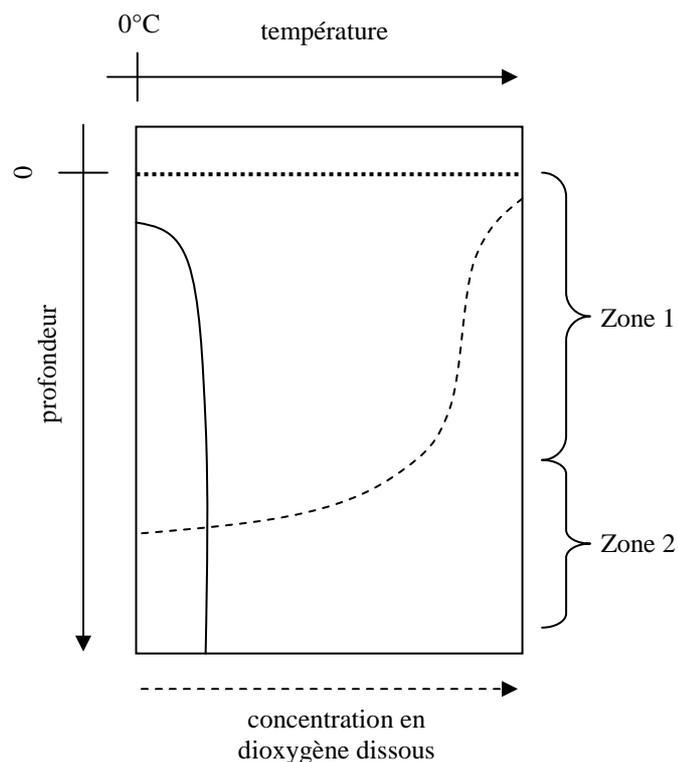
1.4. Le diagramme suivant (Document 1) présente l'allure de la concentration en dioxygène dissous dans l'eau pure en fonction de la pression. Proposer une interprétation.



Document 1 : concentration en dioxygène dissous dans l'eau pure en fonction de la pression à 25°C.
[O₂]₀ est la concentration en dioxygène dissous à pression atmosphérique à 25°C.

1.5. Compléter le document-réponse en faisant figurer l'allure de l'évolution de la solubilité en dioxygène en fonction de la profondeur **en tenant compte de la pression** et expliquer quelle différence cette courbe présente en comparaison avec celle proposée en 1.3.b.

Il existe deux sources principales de dioxygène dissous pour les eaux des milieux naturels : la dissolution du dioxygène de l'air à la surface de l'étendue d'eau et la production subaquatique de dioxygène par les végétaux aquatiques.

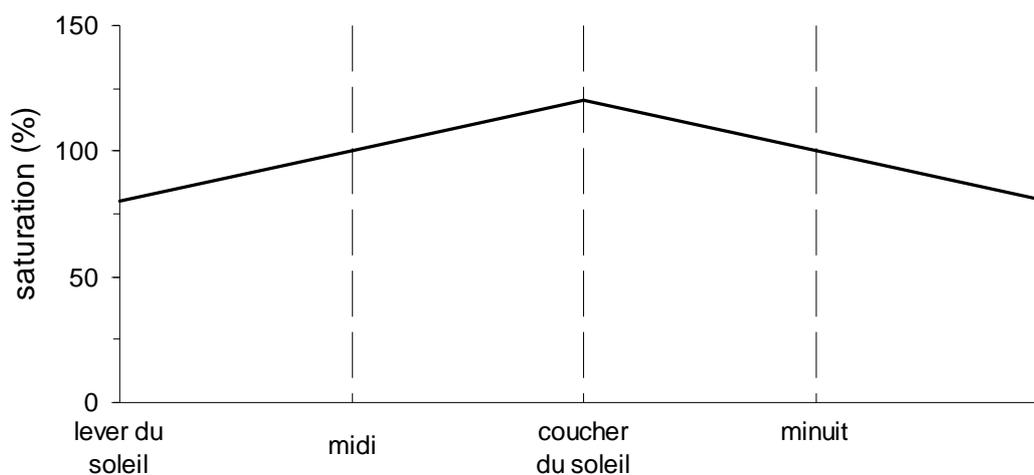


Document 2 : allures de la température (trait plein) et de la concentration en dioxygène (trait tireté) relevées dans un lac en hiver en fonction de la profondeur.

1.6. Décrire et interpréter le Document 2 qui présente la concentration en dioxygène dissous et la température en fonction de la profondeur dans un lac en hiver. On pourra en particulier distinguer les deux zones 1 et 2 repérées sur le document.

1.7. Quel phénomène naturel est à l'origine de la production de dioxygène par les végétaux ? À quelle transformation chimique conduisant à la formation de $C_6H_{12}O_6$ correspond-il ?

1.8. La teneur moyenne en dioxygène d'un lac a été mesurée au cours d'une journée. On observe les fluctuations rapportées en Document 3. Commenter.



Document 3 : allure des variations de la saturation en dioxygène au cours de la journée. La saturation est définie comme le rapport de la concentration en dioxygène sur sa solubilité.

En présence d'ions en solution – ce qui est le cas de la plupart des échantillons naturels – la solubilité du dioxygène est modifiée. En effet, l'activité du dioxygène ne peut alors plus être identifiée à sa concentration rapportée à la concentration de référence.

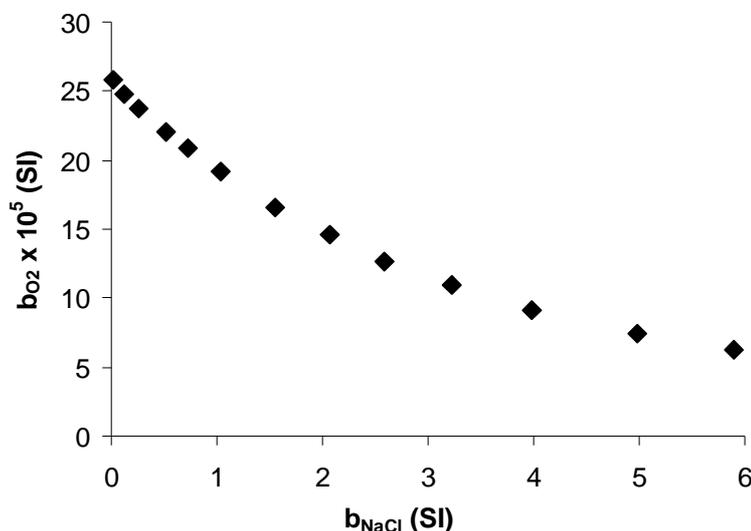
Le modèle de Pitzer permet de rendre compte de l'influence de la concentration des ions en solution sur le coefficient d'activité γ_{O_2} du dioxygène dans l'échelle des molalités b :

$$\ln(\gamma_{O_2}) = \sum_{\text{cations}} 2\lambda_{O_2-c} \times b_c + \sum_{\text{anions}} 2\lambda_{O_2-a} \times b_a + \sum_{\text{anions}} \sum_{\text{cations}} \xi_{O_2-c-a} \times b_a \times b_c$$

où b_a et b_c sont les molalités en anion a et en cation c , λ_i et ξ_i les paramètres d'interaction respectivement de deuxième et troisième ordre dont quelques valeurs typiques sont fournies ci-après (les contributions des interactions avec les anions étant négligeables, les paramètres correspondants ne sont pas fournis).

$\lambda_{O_2-Na^+}$	$\lambda_{O_2-K^+}$	$\lambda_{O_2-Mg^{2+}}$	$\lambda_{O_2-Ca^{2+}}$	$\xi_{O_2-Na^+-Cl^-}$
0,200	0,150	0,317	0,351	-0,0130

Document 4 : valeurs de paramètres d'interaction pour quelques ions classiques (Geng, 2010).



Document 5 : évolution de la solubilité en dioxygène dans une solution aqueuse de concentration croissante en NaCl, à 25°C et à pression atmosphérique en air.

1.9. Quel(s) type(s) d'interactions les molécules de dioxygène peuvent-elles engager avec les molécules d'eau ? Avec les ions ?

1.10. Donner une définition de la molalité. Exprimer l'activité du dioxygène en faisant intervenir le coefficient d'activité γ_{O_2} dans l'échelle des molalités.

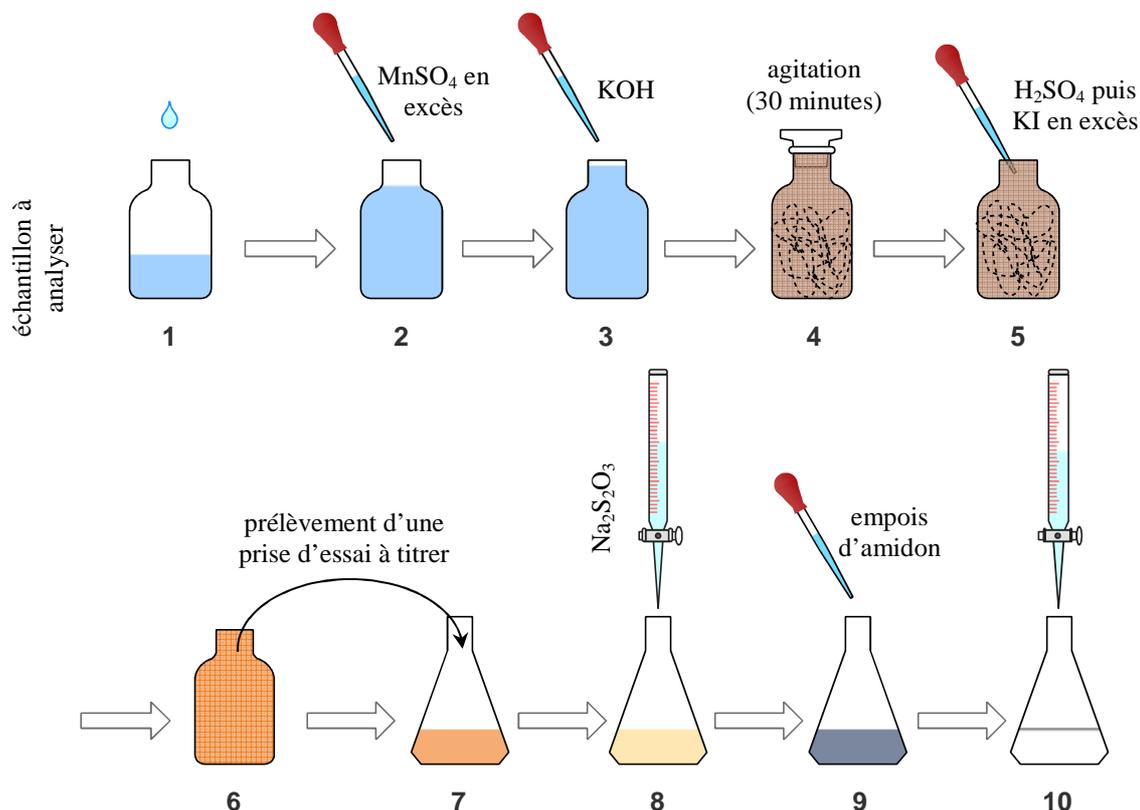
1.11. Citer un autre modèle que celui de Pitzer permettant de calculer des coefficients d'activité dans des solutions contenant des ions. Sur quelles hypothèses principales s'appuie-t-il ? Pourrait-il être appliqué au dioxygène ?

1.12. L'expression du coefficient d'activité donnée par l'équation de Pitzer est souvent décrite comme un développement du viriel. Justifier.

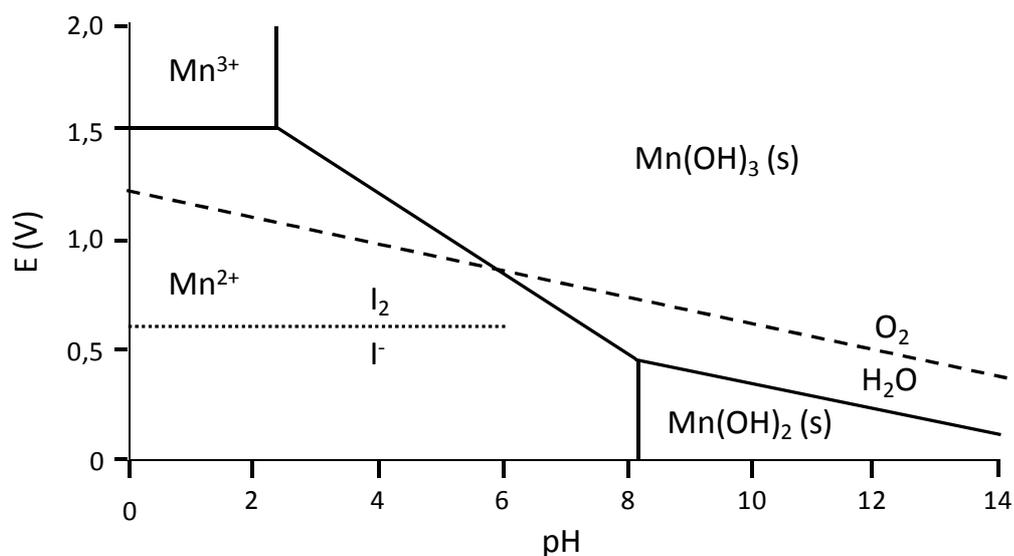
1.13. *Le modèle de Pitzer pourrait-il permettre de rendre compte des résultats expérimentaux ? Justifier sans chercher à tracer la courbe théorique et en vous appuyant notamment sur le Document 4 et le Document 5. Comment nomme-t-on ce phénomène également utilisé en chimie organique et décrivant l'évolution de la solubilité observée lors de l'ajout de sel ?

Partie 2 : titrage par la méthode de Winkler

Historiquement, l'une des premières méthodes proposées pour mesurer la quantité de dioxygène dissous dans un échantillon aqueux est la méthode dite *de Winkler*. Le chimiste hongrois Lajos Winkler publia en effet en 1888 dans le cadre de ses travaux de thèse un article intitulé *Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes* où est détaillée une méthode permettant de titrer le dioxygène dissous dans l'eau. Aujourd'hui, cette méthode est encore parfois utilisée pour l'analyse d'échantillons d'eau recueillis sur le terrain. Les Document 6 et Document 7 présentés ci-dessous présentent et permettent de mieux comprendre cette méthode.



Document 6 : schéma d'un protocole de titrage du dioxygène dissous selon la méthode de Winkler.

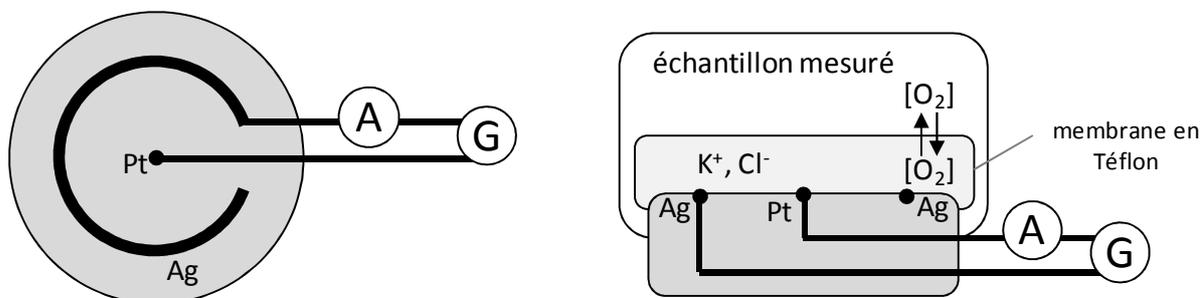


Document 7 : trait plein : diagramme potentiel-pH du manganèse à 20°C et pour une concentration totale en manganèse dissous de $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Trait tireté : frontière du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Trait pointillé : frontière du couple I_2/I^- .

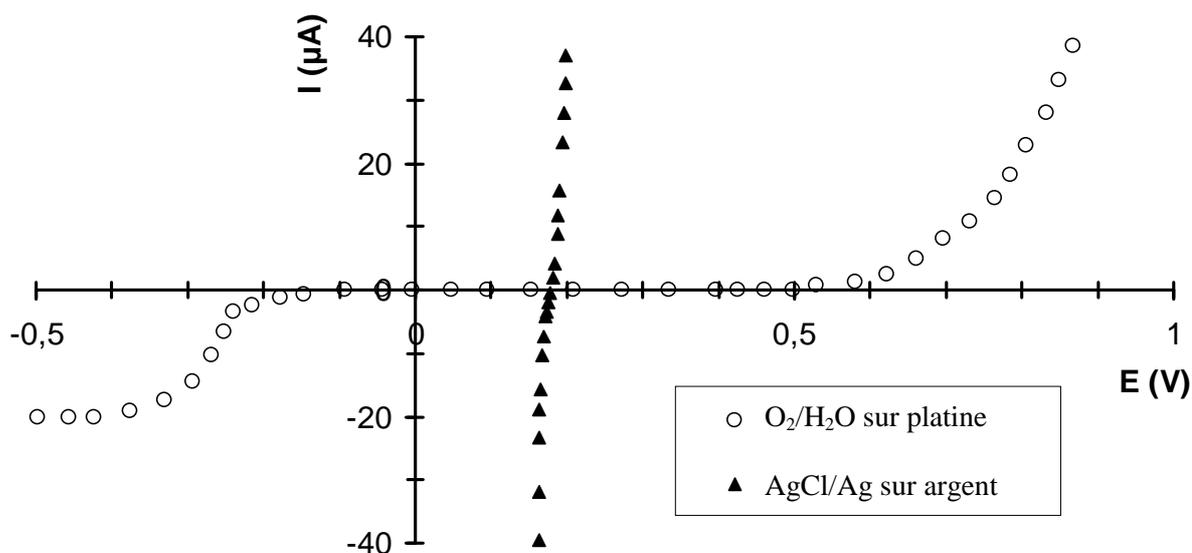
- 2.1. Un précipité blanc apparaît rapidement lors de l'étape 3, puis un précipité brun apparaît lentement lors de l'étape 4. Quels peuvent être ces deux précipités ? Écrire les équations de réaction correspondant à leur formation. Sont-elles favorisées thermodynamiquement ? Justifier.
- 2.2. Quelle espèce issue de la réaction des ions iodure est à l'origine de la teinte jaune orangé observée après l'étape 5 ? Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction correspondant à sa formation.
- 2.3. Le titrage de la solution jaune orangé par une solution de thiosulfate de sodium conduit à la décoloration progressive de celle-ci. Lorsque la solution titrée est devenue jaune pâle, on ajoute de l'empois d'amidon pour mieux repérer la fin du titrage.
Quelle est la réaction de titrage ?
- 2.4. Pourquoi le sulfate de manganèse et l'iodure de potassium ont-ils été introduits en excès ? Quel est le lien entre la mesure du volume de fin de titrage V_f et la concentration en dioxygène dans l'échantillon dosé ?
- 2.5. Les 6 premières étapes du protocole font appel à une verrerie particulière dite *flacon de Winkler*, qui est surmontée d'un bouchon en verre rodé (notamment étanche aux gaz) et qui permet de travailler avec une verrerie totalement remplie de solution (sans phase gazeuse la surmontant). À quel(s) moment(s) des étapes 3 à 5 cette verrerie peut-elle être utile ? Expliquer.
- 2.6. Justifier l'emploi des solutions de potasse et d'acide sulfurique. **Sans les calculer**, estimer les gammes de pH dans lesquelles les différentes étapes doivent avoir lieu.
- 2.7. *Proposer un protocole de TP **détaillé** permettant notamment de rendre compte des étapes du schéma proposé en Document 6. Une attention particulière devra être apportée à la verrerie utilisée ainsi qu'aux masses à peser (on pourra considérer un ajout de sulfate de manganèse et d'iodure de potassium sous forme solide) et à la concentration de la solution de thiosulfate de sodium.
N.B. : on pourra considérer que la concentration en dioxygène dissous dans l'échantillon analysé est de l'ordre de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2.8. Certains protocoles proposent un ajout d'azoture de sodium lors de l'étape 3 (en même temps que l'ajout de la solution d'hydroxyde de potassium) pour améliorer la méthode de Winkler originale. Quel pourrait être le rôle de ce composé ?
- 2.9. En même temps que l'azoture, certains protocoles adaptés de la méthode de Winkler proposent de procéder à l'ajout de l'iodure de potassium (plutôt que lors de l'étape 5). Cette différence peut-elle avoir *a priori* une influence sur le dosage ? Si oui, laquelle ?

Partie 3 : dosage ampérométrique à l'aide d'une électrode de Clark

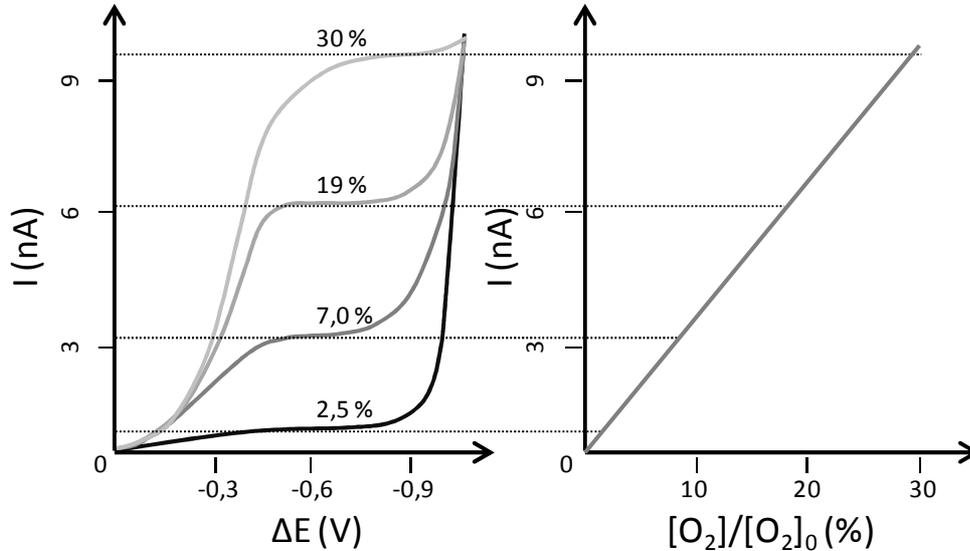
Une autre méthode de mesure de la concentration en dioxygène dissous dans l'eau est une méthode d'ampérométrie faisant intervenir un dispositif électrochimique spécifique dit *de Clark*. Les documents ci-dessous décrivent le dispositif et donnent quelques résultats expérimentaux permettant d'éclairer son fonctionnement.



Document 8 : Vue du dessus et en coupe d'une cellule de Clark. La membrane utilisée est perméable aux gaz mais imperméable à l'eau. Un générateur symbolisé par G établit une différence de potentiels qui vaut typiquement 700 mV et ne peut excéder 1200 mV. L'électrode circulaire d'argent est l'anode et l'électrode de platine la cathode. Un ampèremètre A permet de mesurer l'intensité du courant.



Document 9 : Courbes $i = f(E)$ des couples O_2/H_2O sur platine et $AgCl/Ag$ sur argent.



Document 10 : allure des courbes $i = f(\Delta E)$ du couple O_2/H_2O à différentes concentrations en dioxygène dissous (exprimées en terme de taux de saturation, i.e. rapportées à la solubilité du dioxygène, $[O_2]_0$) et lien entre l'intensité mesurée et le taux de saturation.

$$I = \frac{4 \times F \times P_m \times A \times [O_2]}{e}$$

où I est l'intensité mesurée, F la constante de Faraday, P_m la perméabilité de la membrane, A la surface de l'électrode, $[O_2]$ la concentration en dioxygène dissous, e l'épaisseur de la membrane.

Document 11 : relation entre l'intensité mesurée et la concentration en dioxygène dissous.

Protocole d'utilisation :

Nettoyer préalablement l'électrode d'argent si elle prend une teinte sombre.

Allumer l'instrument 30 minutes avant utilisation. Réaliser une première mesure avec une solution étalon saturée en dioxygène dissous puis mesurer le ou les échantillons étudiés. La sonde commerciale comportant un thermomètre, il n'est pas nécessaire qu'étalons et échantillons soient à la même température (l'appareil peut en tenir compte), mais il est important que la température soit stable pendant chaque mesure.

Document 12 : protocole d'utilisation d'un dispositif mettant en jeu une électrode de Clark.

3. *À l'aide de ces documents, expliquer **en une trentaine de lignes** le principe de mesure et d'application de cette méthode. Une attention particulière est attendue sur la description des réactions électrochimiques mises en jeu et **l'interprétation** des valeurs et équations données dans l'énoncé.

Partie 4 : dosage optique par mesure de photoluminescence

Une autre méthode de mesure de la concentration en dioxygène dissous dans l'eau s'appuie sur un processus de photochimie, la désactivation photochimique intermoléculaire.

Lorsqu'une molécule est placée dans un état excité par absorption d'un photon, elle peut retourner à l'état fondamental en suivant différents mécanismes. Une première classe de ces mécanismes, dite radiative, consiste en l'émission d'un photon, par fluorescence ou phosphorescence. Les mécanismes non-radiatifs, quant à eux, peuvent impliquer des collisions avec d'autres molécules ou simplement une dissipation de l'énergie acquise *via* le passage par différents niveaux d'énergie par couplages vibrationnels.

Ainsi, on peut modéliser cinétiquement le processus intramoléculaire à l'aide des étapes cinétiques suivantes :

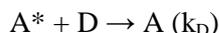
- la molécule dans un état excité A^* retourne à son état fondamental A par un mécanisme radiatif avec la constante de vitesse k_1 :
$$A^* \rightarrow A (k_1)$$
- la molécule dans un état excité A^* retourne à son état fondamental A par un mécanisme non-radiatif avec la constante de vitesse k_2 :
$$A^* \rightarrow A (k_2)$$

On traitera ces étapes, ainsi que celles introduites ci-dessous, comme des actes élémentaires.

4.1. Expliquer quelle est la différence entre la phosphorescence et la fluorescence.

4.2. Quelle loi cinétique suit la relaxation de la molécule excitée A^* vers son état fondamental ? Quel est le temps caractéristique τ_0 de cette évolution ?

Le processus intermoléculaire avec un agent désactivant D peut, quant à lui, être modélisé simplement par l'étape suivante :



Dans les dispositifs de mesure de la concentration en dioxygène dissous par désactivation photochimique intermoléculaire, un système photoluminescent A est incorporé à l'appareil de mesure et le dioxygène joue le rôle de désactivateur D .

4.3. Seul le dioxygène à l'état triplet peut jouer le rôle de désactivateur. Que veut dire le terme *état triplet* ? Montrer que le dioxygène est bien triplet dans son état fondamental.

4.4. Au prix d'une hypothèse que l'on justifiera, montrer qu'on peut écrire la concentration en molécules excitées à $t = 0$ sous la forme :

$$[A^*](t) = [A^*](0)\exp(-t/\tau)$$

Donner l'expression de τ en fonction de k_1 , k_2 , k_D et $[D]$.

4.5. Montrer que le rapport des temps caractéristiques de désexcitation τ_0/τ peut s'écrire selon la relation de Stern-Volmer suivante. Que vaut K_{SV} ?

$$\tau_0/\tau = 1 + K_{SV} \times [D]$$

On peut par ailleurs montrer que le rapport des intensités de luminescence moyennes I_0/I est égal à celui des temps caractéristiques τ_0/τ .

4.6. Proposer un avantage et un inconvénient de mesurer I_0/I plutôt que τ_0/τ .

Pour des raisons pratiques, les dispositifs de mesures expérimentaux mettent en jeu les molécules photoluminescentes A emprisonnées dans une membrane polymère. Dans les sondes de mesure, une source lumineuse éclaire la membrane et la photoluminescence est mesurée. Par ailleurs, les résultats expérimentaux présentés dans cette partie ont été obtenus pour une sonde utilisée en phase gaz et mise en contact avec une atmosphère de teneur en oxygène contrôlée. La pression partielle en dioxygène (p_{O_2}) joue le même rôle que la concentration en dioxygène dissous dans les équations précédentes.

Nous allons maintenant nous intéresser à deux complexes photoluminescents pouvant jouer le rôle de la molécule A dans le modèle vu précédemment. Afin de comparer différents systèmes de mesure par luminescence, la valeur $p_{O_2}(S = 1/2)$ est généralement mesurée. Cette valeur est définie comme étant la pression partielle en dioxygène à appliquer au dispositif pour mesurer une baisse de moitié de l'intensité de luminescence par rapport à l'intensité mesurée en l'absence de dioxygène.

4.7. Selon la relation de Stern-Volmer, à quelle valeur particulière correspond $p_{O_2}(S = 1/2)$?

Le tableau suivant (Document 13) regroupe les valeurs de temps caractéristique τ_0 et de pression $p_{O_2}(S = 1/2)$ obtenus pour un complexe de ruthénium ainsi que pour un complexe de platine.

Complexe	τ_0	$p_{O_2}(S = 1/2)$
$Ru(bpy)_3^{2+}$	0,60 μs	376,8 torr
Pd-CPP	0,80 ms	3,57 torr

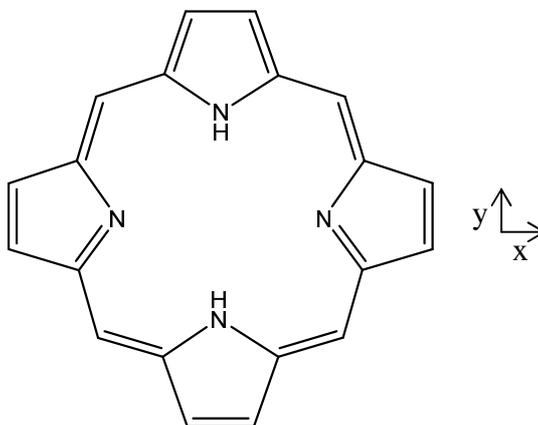
Document 13 : données de photoluminescence pour deux complexes métalliques incorporés dans une matrice silicone (d'après Mills, 1997). bpy : bipyridine, CPP : porphyrine représentée en annexe.

4.8.a. Au regard des différentes valeurs de $p_{O_2}(S = 1/2)$, quel est le complexe le plus sensible à la présence de dioxygène ? Justifier.

4.8.b. Ce résultat est-il corroboré par les valeurs de τ_0 ? Justifier.

Complexe Pd-CPP

4.9. Le ligand du complexe de platine est une porphyrine dont la structure de base qu'on étudiera dans ce problème est représentée ci-dessous. Décrire ses orbitales moléculaires π : combien y en a-t-il au total et combien sont remplies ?



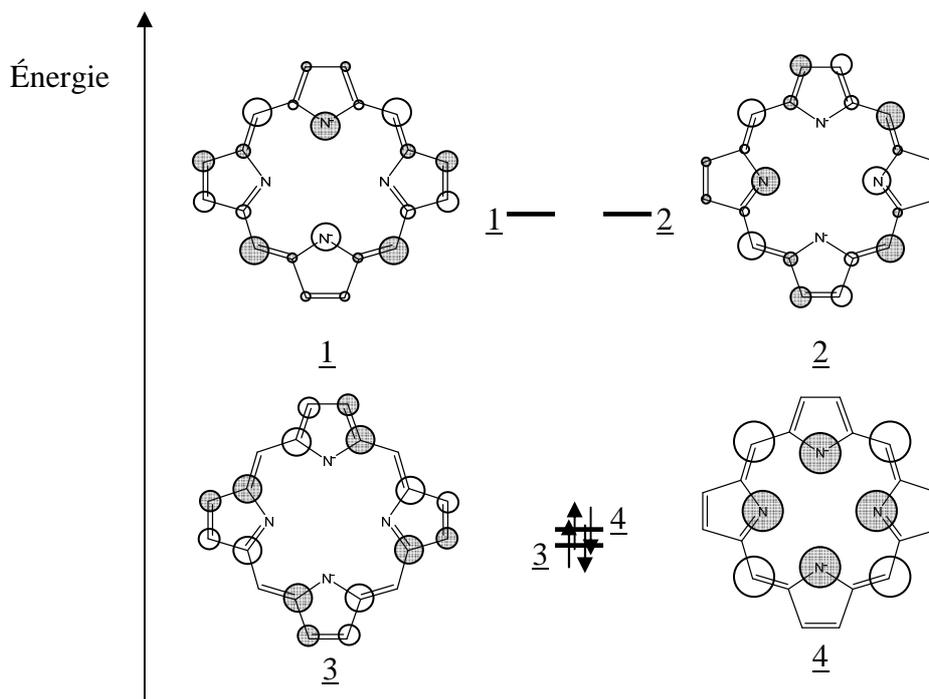
Document 14 : représentation topologique de la porphyrine, la plus simple des porphyrines.

4.10. À quel groupe appartient la porphyrine sous sa forme représentée en Document 14 ? Qu'en est-il une fois la porphyrine déprotonée ?

4.11. Au premier ordre, on peut considérer que la levée de dégénérescence des orbitales d du platine complexé par la porphyrine est similaire à celle obtenue pour un complexe de géométrie plan carré. Rappeler le résultat de cet éclatement des niveaux énergétiques orbitales selon la théorie de votre choix.

4.12. a. Gouterman a montré dans le cadre de la théorie de Hückel que les principales propriétés optiques des porphyrines pouvaient être expliquées en considérant un modèle dit à quatre orbitales

représenté ci-dessous (Document 15), constitué des deux orbitales occupées les plus hautes en énergie et des deux orbitales vides les plus basses en énergie. Expliquer le choix de ces orbitales.



Document 15 : les quatre orbitales π du modèle de Gouterman.

4.12.b. Attribuer une représentation irréductible à ces orbitales.

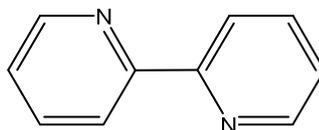
4.12.c. Indiquer quelles orbitales du ligand et du métal peuvent interagir.

4.12.d. En considérant que les orbitales métalliques sont de plus basse énergie que celles du ligand avec lesquelles elles interagissent, comparer l'énergie des orbitales obtenues à celles dont elles sont issues.

4.12.e. Dans le cas d'une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$, indiquer si la longueur d'onde d'absorption de la porphyrine est affectée par l'ajout du métal et, si oui, dans quel sens.

Complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

4.13. a. Le ligand noté bpy est le ligand 2,2'-bipyridine, représenté ci-dessous. De quel type de ligand s'agit-il ? Quelle géométrie le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ adopte-t-il ? Présente-t-il des stéréoisomères ? Le(s) représenter schématiquement.



Document 16 : représentation topologique de la 2,2'-bipyridine.

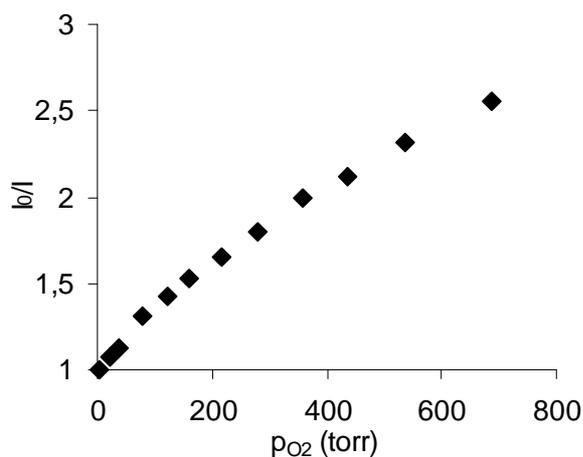
4.13. b. Quel est le nombre d'électrons de valence de ce complexe ?

Les propriétés de luminescence du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ont été mesurées pour différentes pressions partielles en dioxygène (p_{O_2}). Les résultats de cette expérience sont reproduits dans le Document 17.

Par ailleurs, un modèle cinétique plus complexe que le modèle simple de Stern Volmer (établi en 4.5) a été élaboré par Li *et al.* en 1993 pour tenir compte de la diffusion du dioxygène dans la membrane polymère des sondes, m, n et q étant des paramètres constants positifs.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + m \times [\text{O}_2] + \frac{n \times [\text{O}_2]}{1 + q \times [\text{O}_2]}$$

4.14. Entre le modèle de Stern-Volmer et celui de Li, lequel semble permettre de mieux décrire la courbe expérimentale présentée en Document 17 ? Justifier.



Document 17 : Graphe de Stern-Volmer pour le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, présentant l'évolution du rapport entre l'intensité de photoluminescence mesurée en l'absence et en présence de dioxygène en fonction de la pression partielle de celui-ci (d'après Mills, 1997).

Annexes

Données numériques :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$1 \text{ torr} = 133,3 \text{ Pa}$$

On considèrera que l'air est composé, en fractions molaires, de 78 % de diazote, 21 % de dioxygène et de 1 % d'autres gaz.

Grandeurs standard de dissolution du dioxygène dans l'eau pure, à 25°C :

$$\Delta_{\text{dis}}H^\circ = -14,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_{\text{dis}}S^\circ = -103,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Potentiels standard à pH = 0 et à 25°C :

Couple	N ₂ /N ₃ ⁻	H ⁺ /H ₂	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₄ ²⁻	AgCl/Ag	I ₂ /I ⁻	Ag ⁺ /Ag	O ₂ /H ₂ O
E° (V)	-3,40	0	0,080	0,22	0,62	0,80	1,23

Représentation topologique de la porphyrine CPP

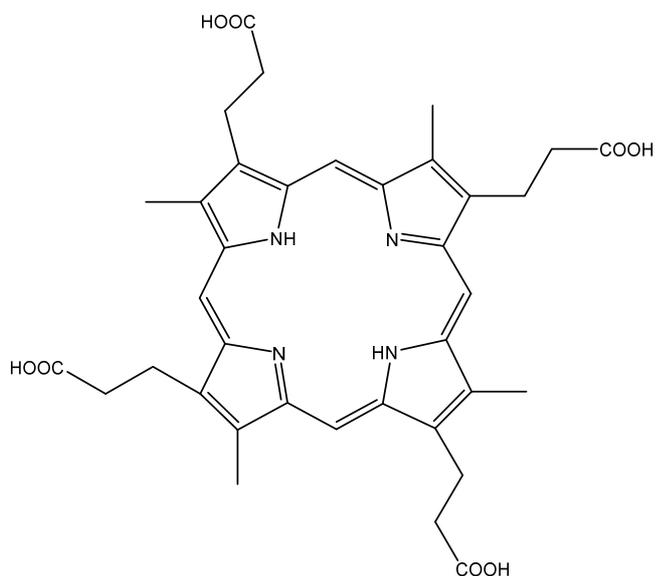


Table de caractère du groupe ponctuel de symétrie C_{2v}

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Table de caractère du groupe ponctuel de symétrie C_{4v}

	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

Table de caractère du groupe ponctuel de symétrie D_{2h}

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Table de caractère du groupe ponctuel de symétrie D_{4h}

	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

Classification périodique des éléments éditée par l'UICPA

IUPAC Periodic Table of the Elements

		atomic number																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
		Symbol																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
		name																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
		standard atomic weight																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1	H hydrogen [1.007, 1.009]	2	He helium 4.003	3	Li lithium [6.938, 6.997]	4	Be beryllium 9.012	5	B boron [10.80, 10.83]	6	C carbon [12.00, 12.02]	7	N nitrogen [14.00, 14.01]	8	O oxygen [15.99, 16.00]	9	F fluorine [18.99, 19.00]	10	Ne neon 20.18	11	Na sodium [22.98, 23.00]	12	Mg magnesium [24.30, 24.31]	13	Al aluminium [26.98, 27.00]	14	Si silicon [28.08, 28.09]	15	P phosphorus [30.97, 31.00]	16	S sulfur [32.05, 32.08]	17	Cl chlorine [35.44, 35.46]	18	Ar argon 39.95	19	K potassium [39.09, 39.10]	20	Ca calcium 40.08	21	Sc scandium 44.96	22	Ti titanium [47.87, 47.88]	23	V vanadium 50.94	24	Cr chromium 51.99	25	Mn manganese 54.94	26	Fe iron 55.85	27	Co cobalt 58.93	28	Ni nickel 58.69	29	Cu copper 63.55	30	Zn zinc [65.38(2), 65.38]	31	Ga gallium 69.72	32	Ge germanium 72.63	33	As arsenic 74.92	34	Se selenium [78.96(3), 78.96]	35	Br bromine [79.90, 79.91]	36	Kr krypton 83.80	37	Rb rubidium [85.47, 85.48]	38	Sr strontium 87.62	39	Y yttrium 88.91	40	Zr zirconium [91.22, 91.23]	41	Nb niobium 92.91	42	Mo molybdenum [95.96(2), 95.96]	43	Tc technetium	44	Ru ruthenium 101.1	45	Rh rhodium 102.9	46	Pd palladium 106.4	47	Ag silver 107.9	48	Cd cadmium 112.4	49	In indium 114.8	50	Sn tin 118.7	51	Sb antimony 121.8	52	Te tellurium 127.6	53	I iodine 126.9	54	Xe xenon 131.3	55	Cs caesium [132.9, 132.91]	56	Ba barium 137.3	57-71	lanthanoids	72	Hf hafnium [178.5, 178.51]	73	Ta tantalum [180.9, 180.91]	74	W tungsten 183.8	75	Re rhenium [186.2, 186.21]	76	Os osmium 192	77	Ir iridium 192.2	78	Pt platinum 195.1	79	Au gold [197.0, 197.01]	80	Hg mercury 200.6	81	Tl thallium [204.3, 204.4]	82	Pb lead 207.2	83	Bi bismuth 209.0	84	Po polonium	85	At astatine	86	Rn radon	87	Fr francium	88	Ra radium	89-103	actinoids	104	Rf rutherfordium	105	Db dubnium	106	Sg seaborgium	107	Bh bohrium	108	Hs hassium	109	Mt meitnerium	110	Ds darmstadtium	111	Rg roentgenium	112	Cn copernicium	113	Nh nihonium	114	Fl flerovium	115	Mc moscovium	116	Lv livermorium	117	Ts tennessine	118	Og oganesson	119	Uue ununennium	120	Uub ununbium	121	Uut ununtrium	122	Uuq ununquadium	123	Uup ununpentium	124	Uuq ununhexium	125	Uuh ununheptium	126	Uuq ununoctium	127	Uuh ununnonium	128	Uuq unundecium	129	Uuh unundundecium	130	Uuq ununtridecium	131	Uuh ununquadecium	132	Uuq ununpentadecium	133	Uuh ununhexadecium	134	Uuq ununheptadecium	135	Uuh ununoctadecium	136	Uuq ununnonadecium	137	Uuh ununtriacontium	138	Uuq ununtriacontium	139	Uuh ununtriacontium	140	Uuq ununtriacontium	141	Uuh ununtriacontium	142	Uuq ununtriacontium	143	Uuh ununtriacontium	144	Uuq ununtriacontium	145	Uuh ununtriacontium	146	Uuq ununtriacontium	147	Uuh ununtriacontium	148	Uuq ununtriacontium	149	Uuh ununtriacontium	150	Uuq ununtriacontium	151	Uuh ununtriacontium	152	Uuq ununtriacontium	153	Uuh ununtriacontium	154	Uuq ununtriacontium	155	Uuh ununtriacontium	156	Uuq ununtriacontium	157	Uuh ununtriacontium	158	Uuq ununtriacontium	159	Uuh ununtriacontium	160	Uuq ununtriacontium	161	Uuh ununtriacontium	162	Uuq ununtriacontium	163	Uuh ununtriacontium	164	Uuq ununtriacontium	165	Uuh ununtriacontium	166	Uuq ununtriacontium	167	Uuh ununtriacontium	168	Uuq ununtriacontium	169	Uuh ununtriacontium	170	Uuq ununtriacontium	171	Uuh ununtriacontium	172	Uuq ununtriacontium	173	Uuh ununtriacontium	174	Uuq ununtriacontium	175	Uuh ununtriacontium	176	Uuq ununtriacontium	177	Uuh ununtriacontium	178	Uuq ununtriacontium	179	Uuh ununtriacontium	180	Uuq ununtriacontium	181	Uuh ununtriacontium	182	Uuq ununtriacontium	183	Uuh ununtriacontium	184	Uuq ununtriacontium	185	Uuh ununtriacontium	186	Uuq ununtriacontium	187	Uuh ununtriacontium	188	Uuq ununtriacontium	189	Uuh ununtriacontium	190	Uuq ununtriacontium	191	Uuh ununtriacontium	192	Uuq ununtriacontium	193	Uuh ununtriacontium	194	Uuq ununtriacontium	195	Uuh ununtriacontium	196	Uuq ununtriacontium	197	Uuh ununtriacontium	198	Uuq ununtriacontium	199	Uuh ununtriacontium	200	Uuq ununtriacontium	201	Uuh ununtriacontium	202	Uuq ununtriacontium	203	Uuh ununtriacontium	204	Uuq ununtriacontium	205	Uuh ununtriacontium	206	Uuq ununtriacontium	207	Uuh ununtriacontium	208	Uuq ununtriacontium	209	Uuh ununtriacontium	210	Uuq ununtriacontium	211	Uuh ununtriacontium	212	Uuq ununtriacontium	213	Uuh ununtriacontium	214	Uuq ununtriacontium	215	Uuh ununtriacontium	216	Uuq ununtriacontium	217	Uuh ununtriacontium	218	Uuq ununtriacontium	219	Uuh ununtriacontium	220	Uuq ununtriacontium	221	Uuh ununtriacontium	222	Uuq ununtriacontium	223	Uuh ununtriacontium	224	Uuq ununtriacontium	225	Uuh ununtriacontium	226	Uuq ununtriacontium	227	Uuh ununtriacontium	228	Uuq ununtriacontium	229	Uuh ununtriacontium	230	Uuq ununtriacontium	231	Uuh ununtriacontium	232	Uuq ununtriacontium	233	Uuh ununtriacontium	234	Uuq ununtriacontium	235	Uuh ununtriacontium	236	Uuq ununtriacontium	237	Uuh ununtriacontium	238	Uuq ununtriacontium	239	Uuh ununtriacontium	240	Uuq ununtriacontium	241	Uuh ununtriacontium	242	Uuq ununtriacontium	243	Uuh ununtriacontium	244	Uuq ununtriacontium	245	Uuh ununtriacontium	246	Uuq ununtriacontium	247	Uuh ununtriacontium	248	Uuq ununtriacontium	249	Uuh ununtriacontium	250	Uuq ununtriacontium	251	Uuh ununtriacontium	252	Uuq ununtriacontium	253	Uuh ununtriacontium	254	Uuq ununtriacontium	255	Uuh ununtriacontium	256	Uuq ununtriacontium	257	Uuh ununtriacontium	258	Uuq ununtriacontium	259	Uuh ununtriacontium	260	Uuq ununtriacontium	261	Uuh ununtriacontium	262	Uuq ununtriacontium	263	Uuh ununtriacontium	264	Uuq ununtriacontium	265	Uuh ununtriacontium	266	Uuq ununtriacontium	267	Uuh ununtriacontium	268	Uuq ununtriacontium	269	Uuh ununtriacontium	270	Uuq ununtriacontium	271	Uuh ununtriacontium	272	Uuq ununtriacontium	273	Uuh ununtriacontium	274	Uuq ununtriacontium	275	Uuh ununtriacontium	276	Uuq ununtriacontium	277	Uuh ununtriacontium	278	Uuq ununtriacontium	279	Uuh ununtriacontium	280	Uuq ununtriacontium	281	Uuh ununtriacontium	282	Uuq ununtriacontium	283	Uuh ununtriacontium	284	Uuq ununtriacontium	285	Uuh ununtriacontium	286	Uuq ununtriacontium	287	Uuh ununtriacontium	288	Uuq ununtriacontium	289	Uuh ununtriacontium	290	Uuq ununtriacontium	291	Uuh ununtriacontium	292	Uuq ununtriacontium	293	Uuh ununtriacontium	294	Uuq ununtriacontium	295	Uuh ununtriacontium	296	Uuq ununtriacontium	297	Uuh ununtriacontium	298	Uuq ununtriacontium	299	Uuh ununtriacontium	300	Uuq ununtriacontium	301	Uuh ununtriacontium	302	Uuq ununtriacontium	303	Uuh ununtriacontium	304	Uuq ununtriacontium	305	Uuh ununtriacontium	306	Uuq ununtriacontium	307	Uuh ununtriacontium	308	Uuq ununtriacontium	309	Uuh ununtriacontium	310	Uuq ununtriacontium	311	Uuh ununtriacontium	312	Uuq ununtriacontium	313	Uuh ununtriacontium	314	Uuq ununtriacontium	315	Uuh ununtriacontium	316	Uuq ununtriacontium	317	Uuh ununtriacontium	318	Uuq ununtriacontium	319	Uuh ununtriacontium	320	Uuq ununtriacontium	321	Uuh ununtriacontium	322	Uuq ununtriacontium	323	Uuh ununtriacontium	324	Uuq ununtriacontium	325	Uuh ununtriacontium	326	Uuq ununtriacontium	327	Uuh ununtriacontium	328	Uuq ununtriacontium	329	Uuh ununtriacontium	330	Uuq ununtriacontium	331	Uuh ununtriacontium	332	Uuq ununtriacontium	333	Uuh ununtriacontium	334	Uuq ununtriacontium	335	Uuh ununtriacontium	336	Uuq ununtriacontium	337	Uuh ununtriacontium	338	Uuq ununtriacontium	339	Uuh ununtriacontium	340	Uuq ununtriacontium	341	Uuh ununtriacontium	342	Uuq ununtriacontium	343	Uuh ununtriacontium	344	Uuq ununtriacontium	345	Uuh ununtriacontium	346	Uuq ununtriacontium	347	Uuh ununtriacontium	348	Uuq ununtriacontium	349	Uuh ununtriacontium	350	Uuq ununtriacontium	351	Uuh ununtriacontium	352	Uuq ununtriacontium	353	Uuh ununtriacontium	354	Uuq ununtriacontium	355	Uuh ununtriacontium	356	Uuq ununtriacontium	357	Uuh ununtriacontium	358	Uuq ununtriacontium	359	Uuh ununtriacontium	360	Uuq ununtriacontium	361	Uuh ununtriacontium	362	Uuq ununtriacontium	363	Uuh ununtriacontium	364	Uuq ununtriacontium	365	Uuh ununtriacontium	366	Uuq ununtriacontium	367	Uuh ununtriacontium	368	Uuq ununtriacontium	369	Uuh ununtriacontium	370	Uuq ununtriacontium	371	Uuh ununtriacontium	372	Uuq ununtriacontium	373	Uuh ununtriacontium	374	Uuq ununtriacontium	375	Uuh ununtriacontium	376	Uuq ununtriacontium	377	Uuh ununtriacontium	378	Uuq ununtriacontium	379	Uuh ununtriacontium	380	Uuq ununtriacontium	381	Uuh ununtriacontium	382	Uuq ununtriacontium	383	Uuh ununtriacontium	384	Uuq ununtriacontium	385	Uuh ununtriacontium	386	Uuq ununtriacontium	387	Uuh ununtriacontium	388	Uuq ununtriacontium	389	Uuh ununtriacontium	390	Uuq ununtriacontium	391	Uuh ununtriacontium	392	Uuq ununtriacontium	393	Uuh ununtriacontium	394	Uuq ununtriacontium	395	Uuh ununtriacontium	396	Uuq ununtriacontium	397	Uuh ununtriacontium	398	Uuq ununtriacontium	399	Uuh ununtriacontium	400	Uuq ununtriacontium	401	Uuh ununtriacontium	402	Uuq ununtriacontium	403	Uuh ununtriacontium	404	Uuq ununtriacontium	405	Uuh ununtriacontium	406	Uuq ununtriacontium	407	Uuh ununtriacontium	408	Uuq ununtriacontium	409	Uuh ununtriacontium	410	Uuq ununtriacontium	411	Uuh ununtriacontium	412	Uuq ununtriacontium	413	Uuh ununtriacontium	414	Uuq ununtriacontium	415	Uuh ununtriacontium	416	Uuq ununtriacontium	417	Uuh ununtriacontium	418	Uuq ununtriacontium	419	Uuh ununtriacontium	420	Uuq ununtriacontium	421	Uuh ununtriacontium	422	Uuq ununtriacontium	423	Uuh ununtriacontium	424	Uuq ununtriacontium	425	Uuh ununtriacontium	426	Uuq ununtriacontium	427	Uuh ununtriacontium	428	Uuq ununtriacontium	429	Uuh ununtriacontium	430	Uuq ununtriacontium	431	Uuh ununtriacontium	432	Uuq ununtriacontium	433	Uuh ununtriacontium	434	Uuq ununtriacontium	435	Uuh ununtriacontium	436	Uuq ununtriacontium	437	Uuh ununtriacontium	438	Uuq ununtriacontium	439	Uuh ununtriacontium	440	Uuq ununtriacontium	441	Uuh ununtriacontium	442	Uuq ununtriacontium	443	Uuh ununtriacontium	444	Uuq ununtriacontium	445	Uuh ununtriacontium	446	Uuq ununtriacontium	447	Uuh ununtriacontium	448	Uuq ununtriacontium	449	Uuh ununtriacontium	450	Uuq ununtriacontium	451	Uuh ununtriacontium	452	Uuq ununtriacontium	453	Uuh ununtriacontium	454	Uuq ununtriacontium	455	Uuh ununtriacontium	456	Uuq ununtria