

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Concours d'admission session 2024

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche, à alimentation autonome, non imprimante et sans document d'accompagnement, est autorisé.

L'élément phosphore se situe dans la XV^{ème} colonne et troisième période du tableau périodique des éléments; il fait ainsi partie de la famille des pnictogènes. Son nom dérive du grec *phosphoros* qui signifie "porteur de lumière", à cause de la forte lumière que celui-ci produit à l'air libre. Cet élément fût découvert par Henning Brandt en 1669 à partir de l'urine, au cours de ses tentatives de découverte de la pierre philosophale. L'utilisation de composés phosphorés est aujourd'hui très diverse : ses propriétés inflammables sont notamment utilisées dans les allumettes ou pour des usages militaires, ses propriétés de nutriment sont utilisées dans les engrais ou dans des additifs. L'élément phosphore est également très présent dans le vivant, car il entre dans la composition de l'adénosine (di ou tri)phosphate qui constitue la source d'énergie des cellules vivantes.

Phosphore
15
P
30,97376200

1 Production et utilisation du phosphore et de ses dérivés

À l'état solide, l'élément phosphore présente plusieurs variétés allotropiques dont les deux principales sont le phosphore blanc – toxique et inflammable – et le phosphore rouge – inflammable mais non toxique. Le phosphore blanc est constitué de tétraèdre P₄ arrangés dans une structure cristalllographique cubique centrée (Figure 1). Le phosphore rouge est quant à lui amorphe.

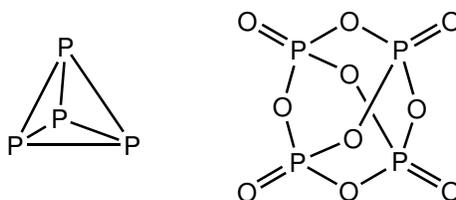


FIGURE 1 – Structure du phosphore blanc P_{4(s)} (gauche) et de l'oxyde de phosphore P₄O₁₀ (droite).

1. À l'aide des données fournies en annexe, donner le composé de l'élément phosphore attribué comme état standard de référence de l'élément phosphore.
2. Commenter votre réponse précédente au regard des potentiels chimiques standard du phosphore blanc et du phosphore rouge à l'état solide.

Le phosphore blanc s'oxyde spontanément à l'air pour former P₄O_{10(s)} (Figure 1) à la suite d'une série de réactions présentée sur la figure 2.

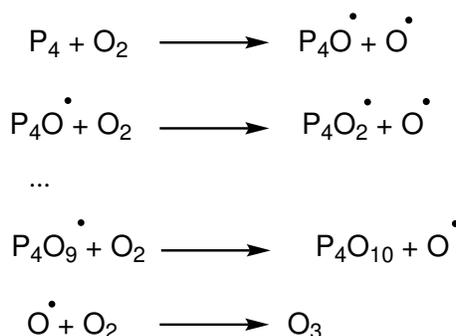


FIGURE 2 – Mécanisme d'oxydation radicalaire du phosphore blanc P₄ en oxyde de phosphore P₄O₁₀.

3. Donner le degré d'oxydation du phosphore dans P₄O_{10(s)}.

4. Nommer les différentes étapes du mécanisme présenté en figure 2. *On ne prendra pas en compte la variation du nombre d'oxydation dans les différentes étapes.*

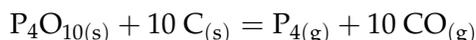
En parallèle de cette réaction d'oxydation, les atomes de phosphore peuvent subir des chocs avec l'oxygène radicalaire pour former de l'oxyde de phosphore selon la réaction suivante :



La notation * signifie que la molécule se trouve à l'état excité.

5. Sur la base de cette réaction d'oxydation, expliquez le principe de chimiluminescence.

Le phosphore gazeux $\text{P}_{4(g)}$ est produit par voie chimique au niveau industriel à partir du coke et d'oxyde de phosphore à 1000 K selon la réaction :



6. Écrire la réaction de formation du monoxyde de carbone gazeux.

7. En déduire les enthalpie et entropie standard de réaction à 1000 K.

8. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 1000 K.

À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve sous forme d'ions phosphate dans des minerais tel que la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. 80 % de l'utilisation de ces minerais permet la synthèse d'engrais. Le document 1 donné en annexe présente la nomenclature utilisée pour connaître la composition d'un engrais.

On propose de vérifier la teneur en éléments phosphore et azote d'un engrais : le phosphate d'ammonium diammonique (DAP) de formule $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, représentant 38 % du marché et dont la formule NPK est « 15-7-7 ». Deux dosages successifs sont réalisés, le premier par spectrophotométrie (Documents 2 et 3 en annexe) et le second par conductimétrie.

9. Calculer le pourcentage massique de l'élément phosphore contenu dans l'engrais de formule 15-7-7.

10. À partir des informations contenues dans les documents 2 et 3 donnés en annexe, expliquer la méthode employée pour doser le phosphore dans la solution d'engrais S.

11. Relier la quantité de matière en ion HPO_4^{2-} avec celle de l'élément phosphore.

12. Calculer la quantité de matière de phosphore présente dans l'échantillon d'engrais analysé.

13. Indiquer si le résultat obtenu est en accord avec les informations contenues sur l'étiquette du fabricant. Commenter.

On souhaite maintenant doser les ions ammonium contenus dans l'engrais indépendamment des ions hydrogénophosphate présents. On dispose pour cela d'une solution de soude (NaOH) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'un conductimètre. Le volume équivalent obtenu est de 3,2 mL.

14. Proposer un protocole de dosage conductimétrique des ions ammonium contenus dans la solution d'engrais S. Une justification claire de la réaction support du dosage sera donnée et on proposera une allure de la courbe de dosage obtenue.

15. Calculer le pourcentage d'azote dans l'échantillon d'engrais analysé.

2 Le phosphore comme ligand en chimie de coordination

Les phosphines (PR_3) sont très utilisées comme ligand en chimie de coordination. La plus courante étant la triphénylphosphine PPh_3 .

À titre d'exemple, on étudie dans cette partie la création de liaison carbone-carbone par couplage pallado-catalysé de Suzuki grâce à des complexes de palladium à base de ligands phosphorés. Le bilan général de cette réaction est donné sur la figure 3.

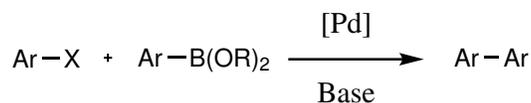


FIGURE 3 – Bilan d'une réaction de couplage de Suzuki. Ar = aryl, X = halogène, R = alkyl, [Pd] est un complexe de palladium (0).

On étudie dans un premier temps l'utilisation du tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ comme catalyseur (Figure 4). Une première étude orbitalaire de ce complexe est proposée ci-dessous. Seul le caractère σ -donneur des ligands triphénylphosphine sera pris en compte ici.

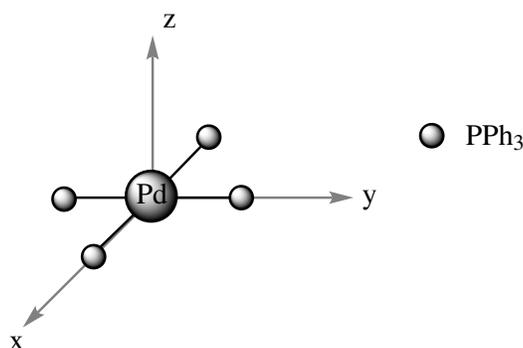


FIGURE 4 – Représentation simplifiée du complexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ en géométrie plan carré.

16. Justifier le fait que les trialkylphosphines soient en général de bons ligands. Donner le nombre d'électrons du ligand contribuant à la coordination.
17. Donner la configuration électronique du palladium et identifier ses électrons de valence.

Les orbitales du fragment $(\text{PPh}_3)_4$ en géométrie plan carré sont données sur la figure 5 en annexe.

18. Analyser les symétries selon les plans Oxy , Oyz et Oxz ainsi que l'axe de rotation Oz (rotation de 90°) des orbitales 4d, 5s et 5p du métal ainsi que les orbitales Φ_i ($i=1-4$) du fragment $(\text{PPh}_3)_4$.
19. Identifier les recouvrements possibles entre ces différentes orbitales.
20. Identifier pour chacune des orbitales moléculaires du complexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (donné en annexe détachable) les différentes orbitales dont elles sont issues. *Aucune représentation des orbitales n'est attendue. On pourra noter OM_i ($i=1$ à 13) les orbitales moléculaires du complexe, en partant du bas.*
21. Remplir le diagramme d'orbitales moléculaires et identifier l'orbitale la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) du complexe. Représenter l'orbitale HO.

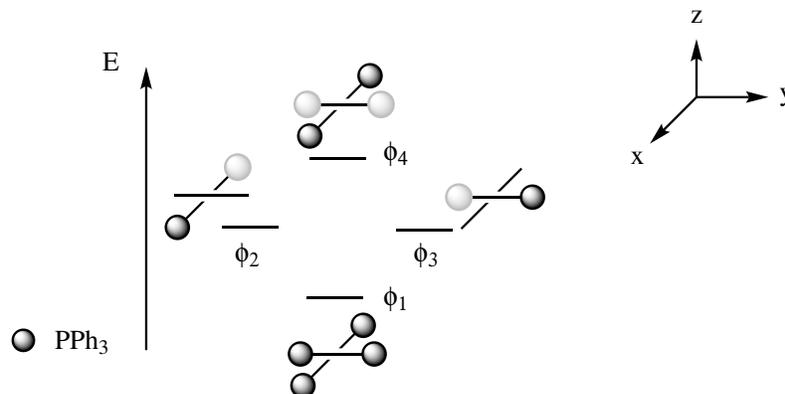


FIGURE 5 – Diagramme d'orbitales moléculaires du fragment $(PPh_3)_4$ en géométrie plan carré.

On étudie la synthèse du biphenyle (Ph-Ph) par couplage de Suzuki à partir de l'iodobenzène (0,5 mmol) et l'acide phénylboronique (0,6 mmol). La synthèse s'effectue dans l'eau en présence de bromure de tétrabutylammonium (TBAB, 0,5 mmol), de carbonate de potassium (1,5 mmol) et de $[Pd(PPh_3)_4]$ en quantité catalytique. Le cycle catalytique de cette réaction est présenté sur la figure 6. Le *turnover number* de cette réaction est de 2941.

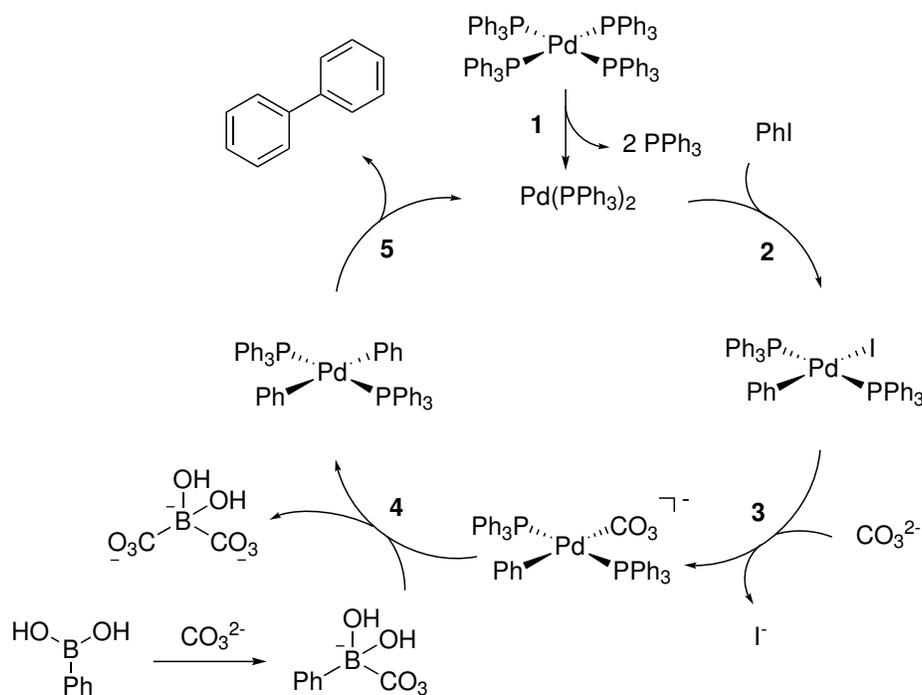


FIGURE 6 – Cycle catalytique du couplage de Suzuki entre l'iodobenzène et l'acide phénylboronique.

22. Donner le bilan du cycle catalytique.
23. Nommer les différentes étapes du cycle catalytique. Justifier en comptant le nombre d'électrons de valence de chacun des complexes de palladium ainsi que le degré d'oxydation du métal.
24. Justifier l'utilisation du TBAB dans cette synthèse.
25. Donner un sens physique au "TON". Commenter sa valeur.

On propose d'étudier plus en détail l'étape numéro 2 de ce cycle catalytique, c'est-à-dire l'interaction entre le complexe de palladium(0) et l'iodobenzène PhI. Le but de cette étude est d'identifier l'espèce catalytique réactive à base de palladium(0) générée *in situ* à partir de Pd(dba)₂ et de ligands phosphorés chiraux tels que le DIOP et le BINAP (Figure 7).

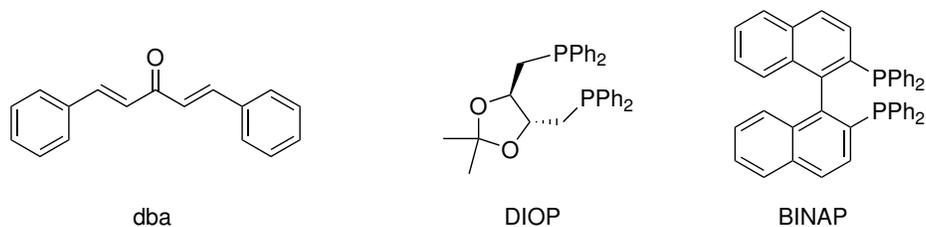


FIGURE 7 – Structure des ligands dba, DIOP et BINAP.

26. Identifier le type de chiralité et le mode de coordination de ces deux derniers ligands.

On s'intéresse dans un premier temps au ligand DIOP. On réalise une première expérience en ajoutant 2 équivalents de DIOP sur une solution de Pd(dba)₂. On suit la formation du (des) nouveau(x) complexe(s) de palladium par RMN du phosphore 31 (Figure 8). On signale que le pic correspondant aux atomes de phosphore du DIOP libre se situe à -22,39 ppm.

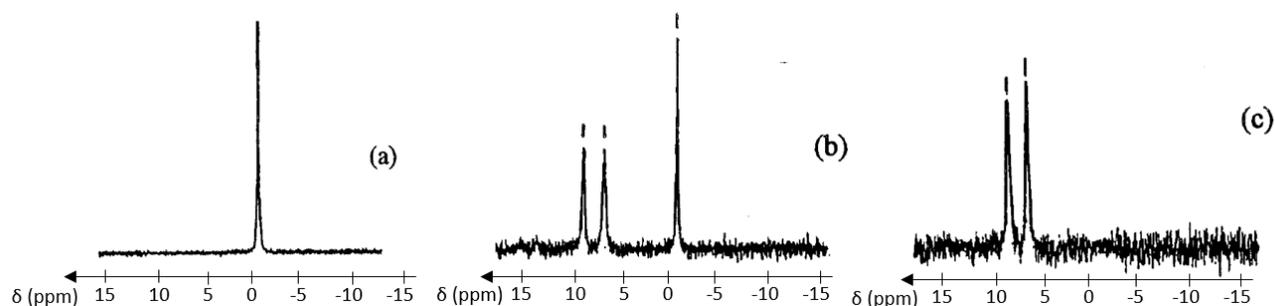


FIGURE 8 – Spectres RMN ³¹P (162 MHz) dans 3 mL de THF et H₃PO₄ dans 0,2 mL d'acétone-d₆ pour les mélanges (a) Pd(dba)₂ + 2DIOP (b) Pd(dba)₂ + 1DIOP après 10 min et (c) Pd(dba)₂ + 1DIOP après 4h.

Aucun signal n'a été observé en dessous de -15 ppm. On supposera que le signal de l'acide phosphorique n'apparaît pas sur les différents spectres.

27. Donner les intérêts de la RMN du phosphore par rapport à celle du proton ou du carbone 13. Justifier notamment l'utilisation de la RMN du phosphore pour suivre cette réaction.

On pourra entre autre se baser sur les données du tableau 3 en annexe.

28. Identifier le complexe de palladium responsable du signal présent sur le spectre (a). Justifier.

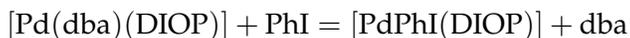
Cette espèce s'est révélée totalement inactive lors de l'ajout de PhI. C'est pourquoi une seconde expérience a été réalisée en présence d'un seul équivalent de ligand DIOP. Les spectres RMN ³¹P après 10 min et 4h sont présentés sur la figure 8 (b,c). On signale que les pics à 7,25 ppm et 9,46 ppm proviennent du complexe [Pd(dba)(DIOP)] et sont des doublets.

29. Justifier la présence de deux signaux RMN pour le complexe [Pd(dba)(DIOP)]. On pourra s'appuyer d'une représentation du complexe.

30. Justifier la multiplicité des signaux à 7,25 et 9,46 ppm.

31. En supposant que la première étape de cette réaction est une décoordination d'un ligand dba, prévoir un mécanisme d'au moins 3 étapes pour former l'espèce $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{DIOP})]$.

On considère par la suite que l'espèce $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{DIOP})]$ est l'espèce réactive vis à vis de la première étape du couplage de Suzuki. Cette espèce est générée directement *in situ*. La réaction étudiée est la formation du complexe $[\text{PdPhI}(\text{DIOP})]$ selon la réaction :



Cette réaction est suivie par ampérométrie à potentiel imposé. On suit ainsi le courant d'oxydation i en fonction du temps en se plaçant à un potentiel tel que le courant d'oxydation ne soit limité que par la diffusion du complexe $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{DIOP})]$ (0,6 V/ECS). Dans ces conditions, l'intensité du courant d'oxydation est proportionnelle à la concentration de l'espèce $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{DIOP})]$, notée C_{Pd} : $i = K \cdot C_{\text{Pd}}$. On précise que le potentiel d'oxydation de l'espèce finale $[\text{PdPhI}(\text{DIOP})]$ est de 0,9 V/ECS. Les couples oxydant-réducteur en présence sont considérés rapides. On notera i_0 le courant d'oxydation initial, avant l'ajout de PhI.

L'expérience est reproduite plusieurs fois en faisant varier les concentrations initiales en PhI. Les résultats sont répertoriés sur la figure 9.

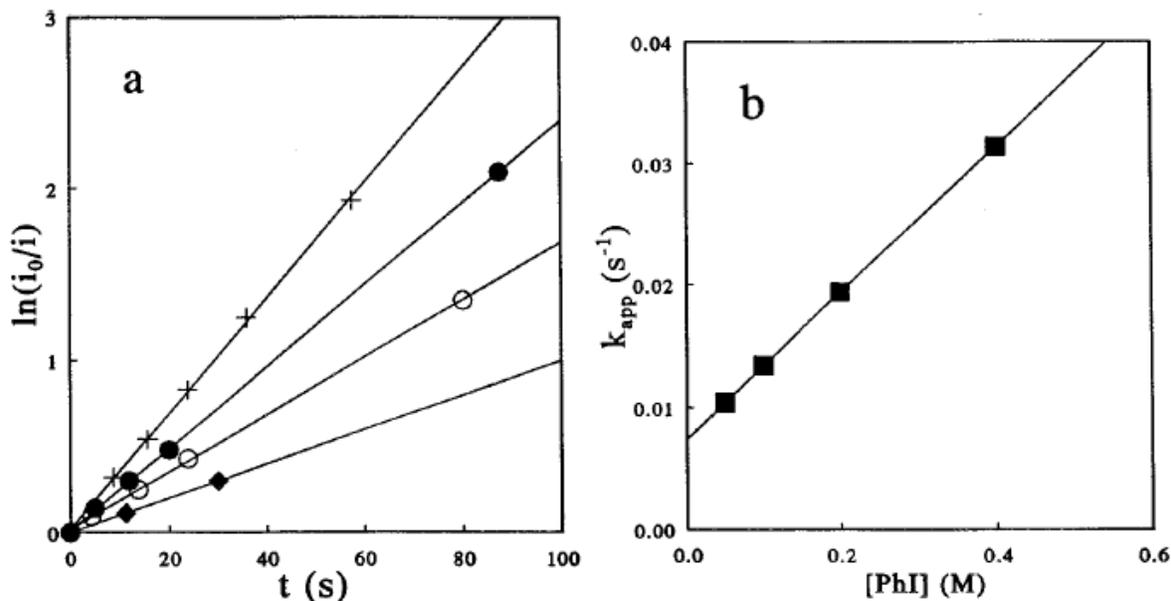
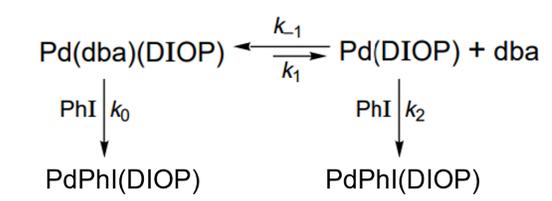


FIGURE 9 – (a) Variation $\ln(i_0/i)$ en fonction du temps lors de l'ajout de PhI ((+) 0,4 mol · L⁻¹, (●) 0,2 mol · L⁻¹, (○) 0,1 mol · L⁻¹, (◆) 0,05 mol · L⁻¹) sur une solution de $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{DIOP})]$ de concentration 2 mol · L⁻¹ (généré *in situ*) (b) Variation de la constante cinétique apparente k_{app} en fonction de la concentration de PhI.

32. Présenter le montage expérimental adéquat pour réaliser cette expérience.
33. Tracer les courbes intensité-potential qui pourraient être mesurées à l'instant initial, à un instant t quelconque de la réaction et à l'instant final t_f . On ne considèrera que le courant d'oxydation.
34. Dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 vis à vis du $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{DIOP})]$, établir à un instant t le lien entre la concentration de $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{DIOP})]$, le courant d'oxydation i , la constante de vitesse apparente k_{app} dont on détaillera l'expression et le courant d'oxydation initial i_0 . Commenter alors l'allure des courbes de la figure 9 (a).
35. Quelle information la figure 9 (b) nous apprend-elle sur l'ordre de la réaction vis-à-vis de PhI?

Pour justifier l'allure de la figure 9 (b), la séquence suivante a été proposée, impliquant un second complexe [Pd(DIOP)] :



36. En appliquant l'AEQS à l'espèce [Pd(DIOP)], démontrer que k_{app} peut s'écrire :

$$k_{app} = k_0[\text{PhI}] + \frac{k_2 k_1 [\text{PhI}]}{k_{-1}[\text{dba}] + k_2[\text{PhI}]}$$

Une étude similaire a été effectuée sur le ligand BINAP. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

[Pd(0)]	$t_{1/2}$ (s)	$k_0 \cdot 10^{-3}$ (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^{-3}$ (s ⁻¹)	k_{-1} (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹)	k_2 (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹)
[Pd(dba) ₂] + 1 DIOP	34	60	75	>200	>40
[Pd(dba) ₂] + 1 BINAP	16300	5	15	>40	>2

TABLEAU 1 – Données cinétiques obtenues pour la formation du complexe [PdPhI(L)] où L = DIOP ou BINAP à partir de [Pd(dba)₂] et PhI. Ces données ont été obtenues dans des conditions identiques de concentration et température.

37. Comparez les deux complexes dans la réaction avec PhI et proposer une explication à ces observations.

3 Le phosphore en chimie organique

Le phosphore présente des propriétés très intéressantes en chimie organique de part sa diversité. Il est essentiellement impliqué dans des espèces réductrices et nucléophiles comme les phosphines ou acide comme l'acide phosphorique par exemple.

Pour souligner l'implication du phosphore en chimie organique, on propose d'étudier la synthèse de l'achaetolide (Figure 10) qui utilise des espèces phosphorées dans diverses étapes clés. L'achaetolide est une macrolactone issue de deux organismes *Achaetomium crisalliferum* et *Ophiobolus species*. Le principal enjeu de cette synthèse concerne la gestion des multiples centres asymétriques.

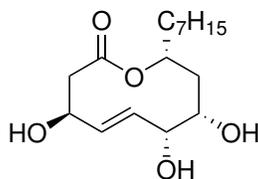


FIGURE 10 – Structure de l'achaetolide.

La synthèse est une synthèse convergente entre deux molécules intermédiaires L et P.

38. Expliquer le terme « synthèse convergente ».

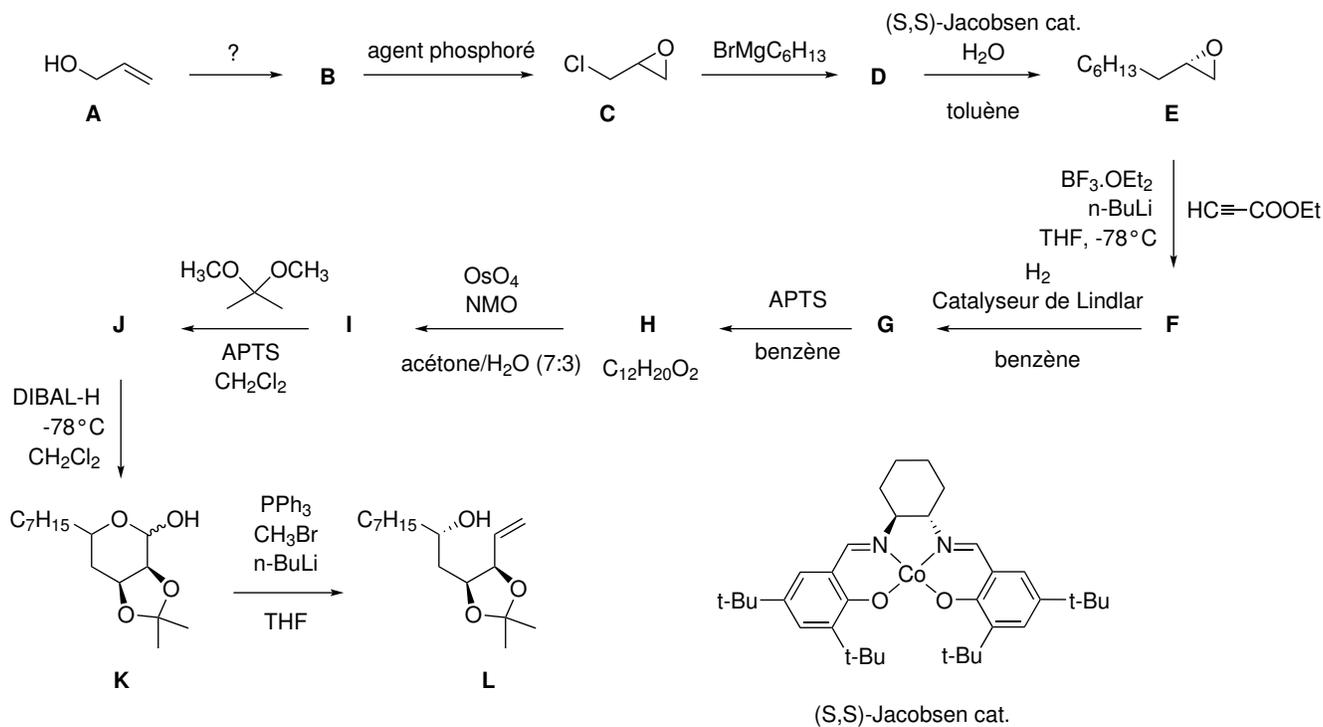


FIGURE 11 – Synthèse du composé intermédiaire L.

Dans un premier temps, on propose d'étudier la synthèse du composé L selon le schéma suivant de la figure 11.

39. Le composé A est mis à réagir avec un peracide. Donner la structure du composé B obtenu et proposer un peracide pour effectuer cette réaction.
40. Proposer un réactif à base de phosphore pour former le composé C à partir du composé B.
41. Donner la structure du composé D ainsi que le mécanisme réactionnel justifiant son obtention à partir du composé C. Préciser la sélectivité de cette étape s'il y en a une. Représenter le ou les éventuels sous-produits obtenus.

Le composé E est obtenu de manière énantiopure à partir du composé D par résolution cinétique en milieu aqueux en présence d'un catalyseur chiral dit de Jacobsen.

42. Représenter le produit de la réaction entre le composé D et l'eau? Expliquer alors le terme de "résolution cinétique".
43. Sachant que la réaction débute par un équilibre acido-basique entre le n-BuLi et l'alcyne vrai, proposer un mécanisme justifiant l'obtention du composé F, après hydrolyse. Préciser l'intérêt de l'utilisation de l'espèce $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ dans cette réaction.
44. Donner les structures du composé G et des lactones H, I et J. On précise que le spectre infrarouge du composé G possède une bande de vibration d'élongation large à 3500 cm^{-1} alors que le composé H ne présente pas cette bande.
45. Pour chacune de ces étapes, préciser la nature de la réaction mise en jeu ainsi que la sélectivité en justifiant.
46. Donner le rôle de la triphénylphosphine lors de l'étape de formation du composé L à partir de K. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette étape.

Les étapes de traitements lors de la synthèse du composé L sont données ci-dessous :

« After complete conversion, dichloromethane and water were added to the crude. The aqueous layer was extracted twice with dichloromethane. The combined organic layers were washed with diluted HCl, then water, and then brine (saturated aqueous solution of NaCl). Sodium sulfate was then added and the solution was filtered and dried under vacuum. »

47. Justifier chacune des étapes du traitement. Pour les étapes de lavage, on donnera précisément leur intérêt.

On s'intéresse maintenant à la synthèse du composé intermédiaire P à partir du propan-1,3-diol M suivant le schéma suivant :

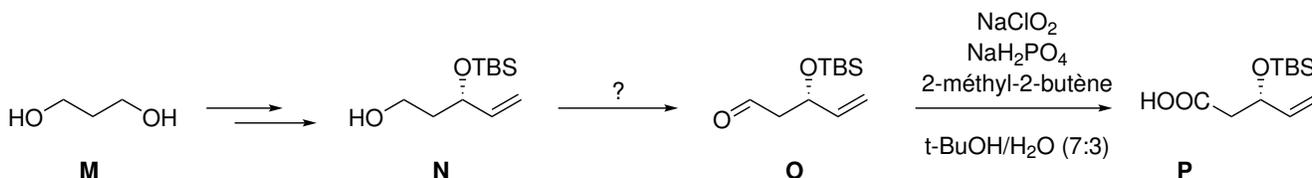


FIGURE 12 – Synthèse du composé intermédiaire P.

48. Proposer un réactif pour synthétiser le composé O à partir du composé N.

Le composé P est obtenu par une oxydation de Pinnick utilisant un agent phosphoré pour ses propriétés acides, le dihydrogénophosphate de sodium.

49. Écrire le bilan de la réaction entre les ions chlorite ClO_2^- et les ions dihydrogénophosphate. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

50. Sachant que la première étape est une activation électrophile de l'aldéhyde O, proposer un mécanisme réactionnel expliquant la formation du composé P. On note que de l'acide hypochloreux HClO est formé.

51. Écrire la réaction entre l'acide hypochloreux et le 2-méthyl-2-butène. Justifier l'utilisation de ce dernier dans cette synthèse.

52. Justifier le passage par le composé intermédiaire O pour former P.

Pour finir, les composés L et P sont couplés pour obtenir en 4 étapes l'achaetolide énantiopure (Figure 13).

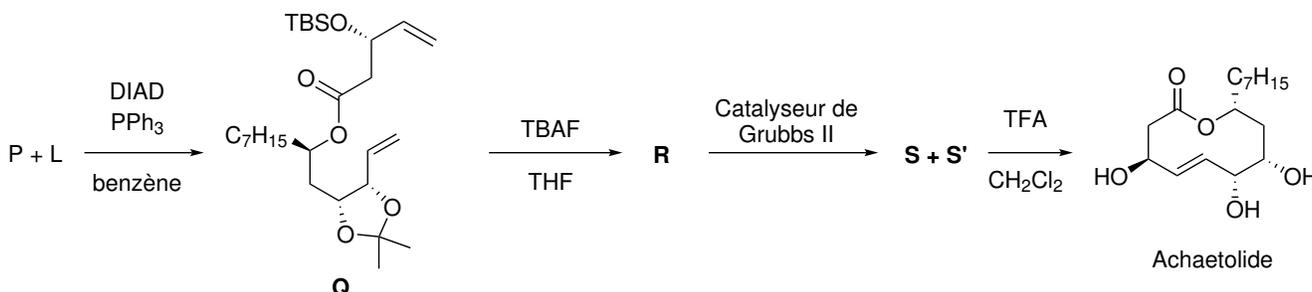
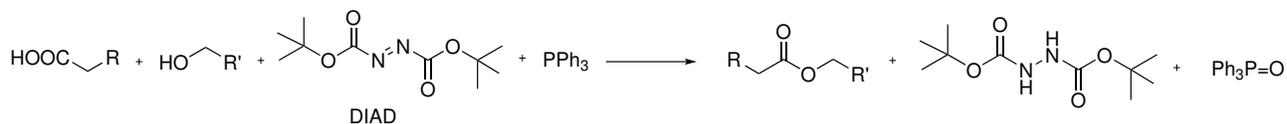


FIGURE 13 – Synthèse de l'achaetolide à partir des composés intermédiaires P et L.

Le composé Q est synthétisé par réaction de Mitsunobu faisant intervenir une nouvelle fois de la triphénylphosphine. Le bilan général de la réaction est donnée ci-dessous :



53. Identifier le ou les sites électrophiles du réactif DIAD. Justifier.
En déduire l'intermédiaire formé entre le DIAD et la triphénylphosphine.
54. Justifier l'intérêt d'utiliser du DIAD dans cette synthèse.
55. Donner la structure du composé **R**. Justifier l'utilisation du TBAF pour déprotéger l'alcool vinylique. Aurait-on pu utiliser un milieu acide fort pour effectuer cette déprotection? Justifier.
56. Donner le nom de la réaction mise en jeu lors de la formation des isomères **S** et **S'**. Donner leur structure. Quel sous produit est obtenu lors de cette étape?
57. Donner la relation d'isomérisation entre **S** et **S'**. Proposer une méthode pour les séparer.
58. Identifier la(les) étape(s) de la synthèse clés pour obtenir l'achetolide énantiopure.

* *
*

Données

Constantes

— Constante des gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Élément	O	H	N	P
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	16,0	1,0	14,0	31,0

TABLEAU 2 – Masse molaire de certains éléments.

Élément	^1H	^{13}C	^{31}P
Rapport gyromagnétique ($10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	267,513	67,262	108,291
Abondance isotopique (%)	99,98	1,07	100

TABLEAU 3 – Informations relatives à certains isotopes des atomes d'hydrogène, carbone et phosphore.

Couple acido-basique	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
$\text{p}K_a$	0	14	2,1	7,2
Couple acido-basique	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$	
$\text{p}K_a$	12,4	9,2	2	

TABLEAU 4 – Valeurs de $\text{p}K_a$ de couples acido-basiques (à 298 K).

Ions	NH_4^+	HPO_4^{2-}	OH^-	H_3O^+	Na^+
Conductivité molaire ionique ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	7,35	11,4	19,8	35,0	5,01

TABLEAU 5 – Valeurs des conductivités molaires ioniques de certains ions (à 298 K).

Composé	P blanc	P rouge	$\text{P}_{4(\text{g})}$	$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{s})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	-17,6			0	-110
μ° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-12	-24				
S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	41	23	280	229	5,7	198
C_p° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)			67	212	8,5	29
$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)				92		
T_{fusion} ($^\circ\text{C}$)				360	3650	
Liaison	P-O	P=O	P-P	O=O		
Énergie de dissociation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	335	535	209	497		

TABLEAU 6 – Grandeurs thermodynamiques à 298 K.

Abbréviations

AEQS : approximation des états quasi-stationnaires

APTS : acide para-toluènesulfonique

DIBAL-H : hydrure de diisobutylaluminium

ECS : électrode au calomel saturé

Et : éthyl

NMO : N-oxyle de N-méthylmorpholine

RMN : résonance magnétique nucléaire

t-Bu : tert-butyl

TBS : tert-butyl-diméthylsilyl

TFA : acide trifluoroacétique

THF : tétrahydrofurane

Ph : phényl



Tableau périodique

1																	2							
H 1.0079 Hydrogène																	He 4.0025 Hélium							
3	Li 6.941 Lithium	Be 9.0122 Béryllium																	B 10.811 Bore	C 12.011 Carbone	N 14.007 Azote	O 15.999 Oxygène	F 18.998 Fluor	Ne 20.180 Néon
11	Na 22.990 Sodium	Mg 24.305 Magnésium																	Al 26.982 Aluminium	Si 28.086 Silicium	P 30.974 Phosphore	S 32.065 Soufre	Cl 35.453 Chlore	Ar 39.948 Argon
19	K 39.098 Potassium	Ca 40.078 Calcium	Sc 44.956 Scandium	Ti 47.867 Titane	V 50.942 Vanadium	Cr 51.996 Chrome	Mn 54.938 Manganèse	Fe 55.845 Fer	Co 58.933 Cobalt	Ni 58.693 Nickel	Cu 63.546 Cuivre	Zn 65.39 Zinc	Ga 69.723 Gallium	Ge 72.64 Germanium	As 74.922 Arsenic	Se 78.96 Sélénium	Br 79.904 Brome	Kr 83.8 Krypton						
37	Rb 85.468 Rubidium	Sr 87.62 Strontium	Y 88.906 Yttrium	Zr 91.224 Zirconium	Nb 92.906 Niobium	Mo 95.94 Molybdène	Tc 96 Technétium	Ru 101.07 Ruthénium	Rh 102.91 Rhodium	Pd 106.42 Palladium	Ag 107.87 Argent	Cd 112.41 Cadmium	In 114.82 Indium	Sn 118.71 Étain	Sb 121.76 Antimoine	Te 127.6 Tellure	I 126.9 Iode	Xe 131.29 Xénon						
55	Cs 132.91 Césium	Ba 137.33 Baryum	La.. Lanthanides	Hf 178.49 Hafnium	Ta 180.95 Tantale	W 183.84 Tungstène	Re 186.21 Rhénium	Os 190.23 Osmium	Ir 192.22 Iridium	Pt 195.08 Platine	Au 196.97 Or	Hg 200.59 Mercure	Tl 204.38 Thallium	Pb 207.2 Plomb	Bi 208.98 Bismuth	Po 209 Polonium	At 210 Astate	Rn 222 Radon						
87	Fr 223 Francium	Ra 226 Radium	Ac.. Actinides	Rf 261 Rutherfordium	Db 262 Dubnium	Sg 266 Seaborgium	Bh 264 Bohrium	Hs 277 Hassium	Mt 268 Meitnérium	Ds 281 Darmstadtium	Rg 280 Roentgenium	Cn 285 Copernicium	Nh 284 Nihonium	Fl 289 Flerovium	Mc 288 Moscovium	Lv 293 Livermorium	Ts 292 Tennessine	Og 294 Oganesson						
57	La 138.91 Lanthane	Ce 140.12 Cérium	Pr 140.91 Praséodyme	Nd 144.24 Néodyme	Pm 145 Prométhium	Sm 150.36 Samarium	Eu 151.96 Europium	Gd 157.25 Gadolinium	Tb 158.93 Terbium	Dy 162.50 Dysprosium	Ho 164.93 Holmium	Er 167.26 Erbium	Tm 168.93 Thulium	Yb 173.04 Ytterbium	Lu 174.97 Lutécium									
Z masse Symbole Nom	89 227 Ac Actinium	90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237 Np Neptunium	94 244 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 252 Es Einsteinium	100 257 Fm Fermium	101 258 Md Mendélévium	102 259 No Nobélium	103 262 Lr Lawrencium									

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	Intensité
O-H (libre)	C-OH	Alcool	3580-3670	Forte
O-H (lié par liaison H)	C-OH	Alcool	3200-3400	Forte
O-H	COOH	Acide carboxylique	3200-3400	Forte
N-H	C-NH-	Amine, Amide	3100-3500	Moyenne
C-N	C≡N	Nitrile	2220-2260	Moyenne
C-H	Cycle benzénique -C ₆ H ₅	Composés aromatiques	3030-3080	Moyenne
		Alcane	2810-3000	Forte
		Alcène	3000-3100	Moyenne
C=O	Carbonyle	Aldéhyde, Cétone	1650-1730	Forte
		Acide	1680-1710	Forte
		Ester	1700-1740	Forte
		Amide	1650-1730	Forte
C=C		Alcène	1625-1680	Moyenne
C-O		Alcool, acide, ester	1050-1450	Forte
C-C		Alcane	1000-1250	Forte

TABLEAU 7 – Bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge.

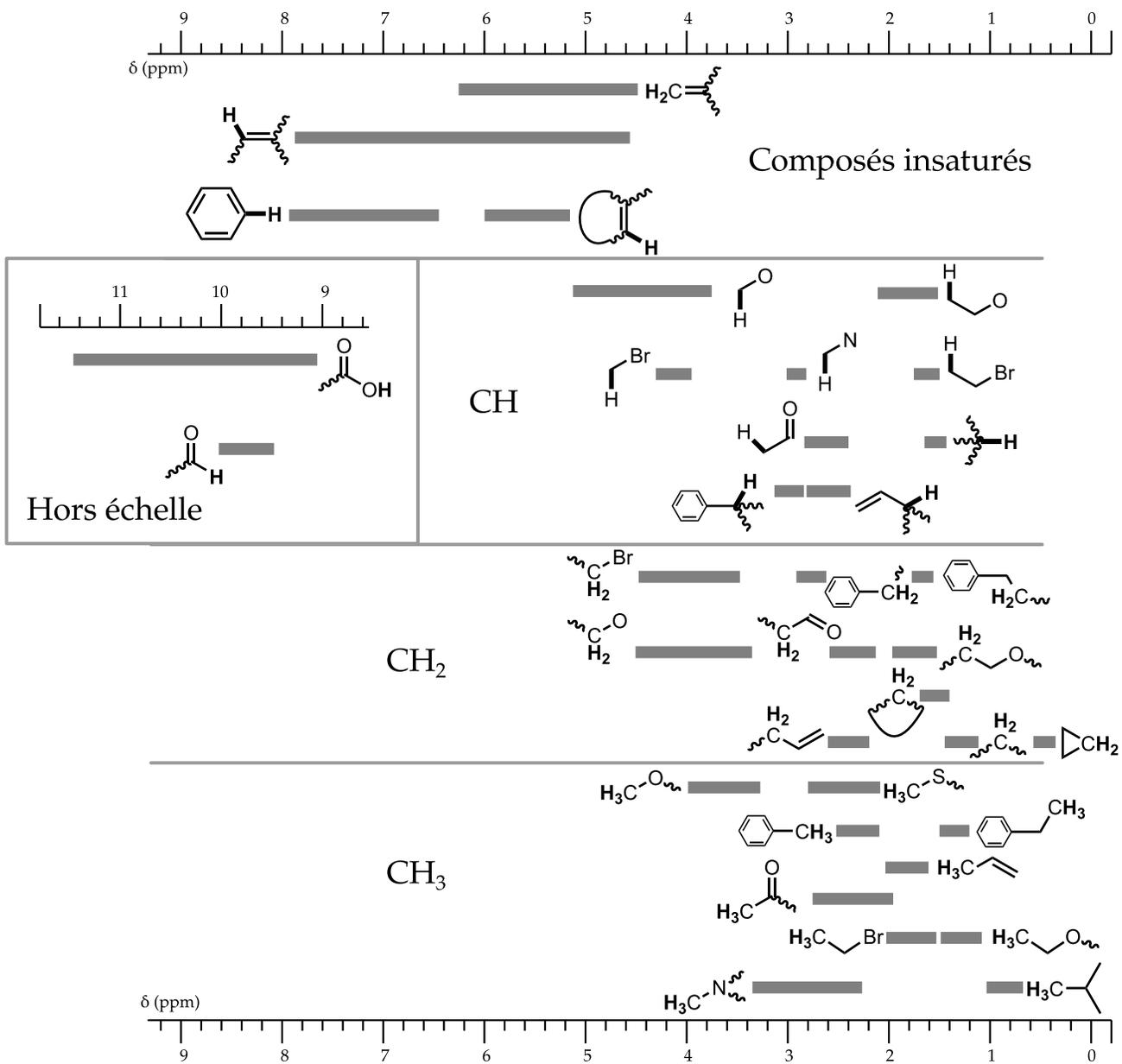


FIGURE 14 – Déplacement chimique de quelques groupes caractéristiques en spectroscopie RMN du proton.

Annexes

Document 1 : Formule d'un engrais

Les différents engrais disponibles sur le marché diffèrent notamment par leur teneur en azote, phosphore et potassium. L'azote est indispensable pour la partie externe de la plante (les tiges, feuillage et branches). Le phosphore permet le bon développement des racines et permet d'éviter certaines maladies. Le potassium favorise le développement des fleurs et des fruits.

Les engrais commerciaux possèdent tous une mention NPK (« azote phosphore potassium ») suivie de 3 chiffres. Le premier chiffre indique le pourcentage massique de l'élément azote contenu dans l'engrais. Le second chiffre indique la masse (en kg) de P_2O_5 qui contiendrait la même masse de phosphore que 100 kg d'engrais. Enfin, le troisième chiffre donne la masse (en kg) de K_2O qui contiendrait la même masse de potassium que 100 kg d'engrais.

Engrais NFU 42-001 Guano d'oiseaux NPK 13-11-2 13 % d'azote (N) dont : 9 % azote organique 4 % azote ammoniacal 11 % anhydride phosphorique total (P_2O_5) 2 % d'oxyde de potassium (K_2O)

Document 2 : Indicateur phosphomolybdique

La présence d'espèce phosphatée dans un milieu peut être mise en évidence par une solution appelée « réactif molybdique ». Elle est composée de molybdate d'ammonium ($(NH_4)_2MoO_4$), d'acide sulfurique à 20 % et de tartrate double d'antimoine et de potassium.

En présence d'ions phosphate (ou (di)hydrogénophosphate), du phosphomolybdate d'ammonium, de formule $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$. Sa formation est favorisée en présence de tartrate. Ce complexe incolore peut être réduit par de l'acide ascorbique et forme alors un complexe bleu détectable par spectrophotométrie. Toutes les réactions mises en jeu sont considérées totales.

Document 3 : Dosage du phosphore dans un engrais

Matériel à disposition :

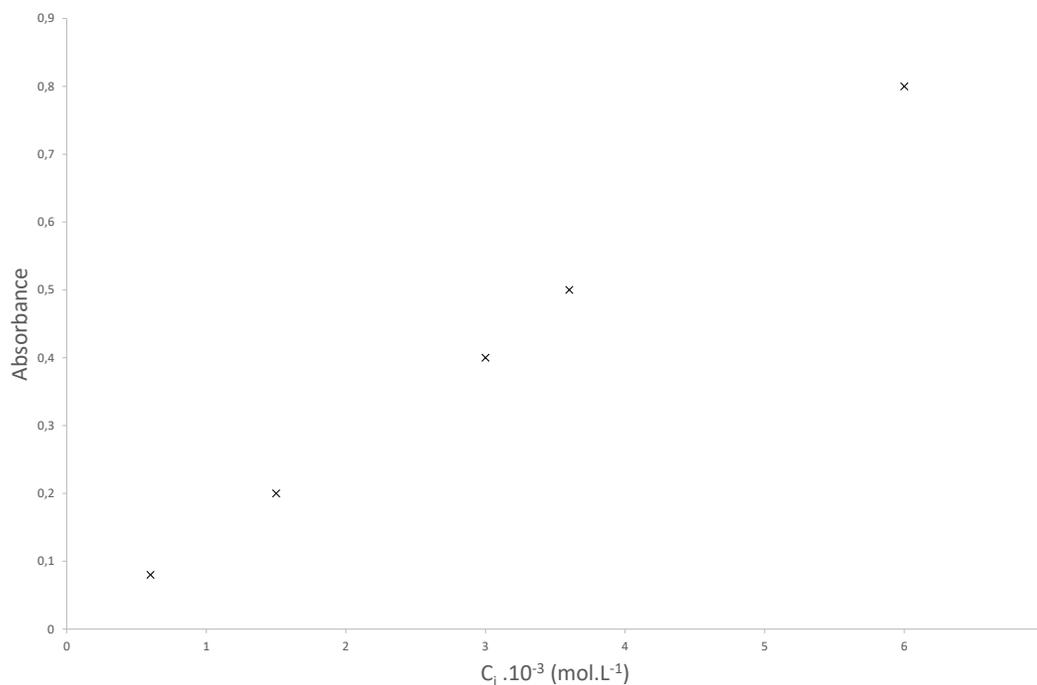
- Solution d'engrais : un échantillon de 2,5 g d'engrais est dissous dans 100 mL pour obtenir la solution S. Cette solution est alors diluée 10 fois pour obtenir la solution S'.
- Solution d'hydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4), notée M, de concentration $C_M = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Solution d'indicateur phosphomolybdique R.
- Solution d'acide ascorbique, notée AA, de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Toutes les solutions sont initialement incolores.

Cinq solutions d'hydrogénophosphate de potassium ont été réalisées et leur absorbance à 885 nm a été mesurée. La composition de ces solutions est donnée ci-dessous et leur concentration selon est notée C_i ($i=1-5$).

Solution	1	2	3	4	5
V_M (mL)	0,5	1	1,2	2	0,2
V_{eau} (mL)	7	6,5	6,3	5,5	7,3
V_R (mL)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
V_{AA} (mL)	1	1	1	1	1

Pour chacune des solutions du tableau, l'absorbance a été mesurée et les résultats sont répertoriés sur le graphique ci-dessous.



L'échantillon d'engrais à analyser contient 7,5 mL de solution S', 1,5 mL de solution d'indicateur R et 1 mL de solution d'acide ascorbique. L'absorbance de cette solution à 885 nm est de 0,75.

ANNEXE DÉTACHABLE

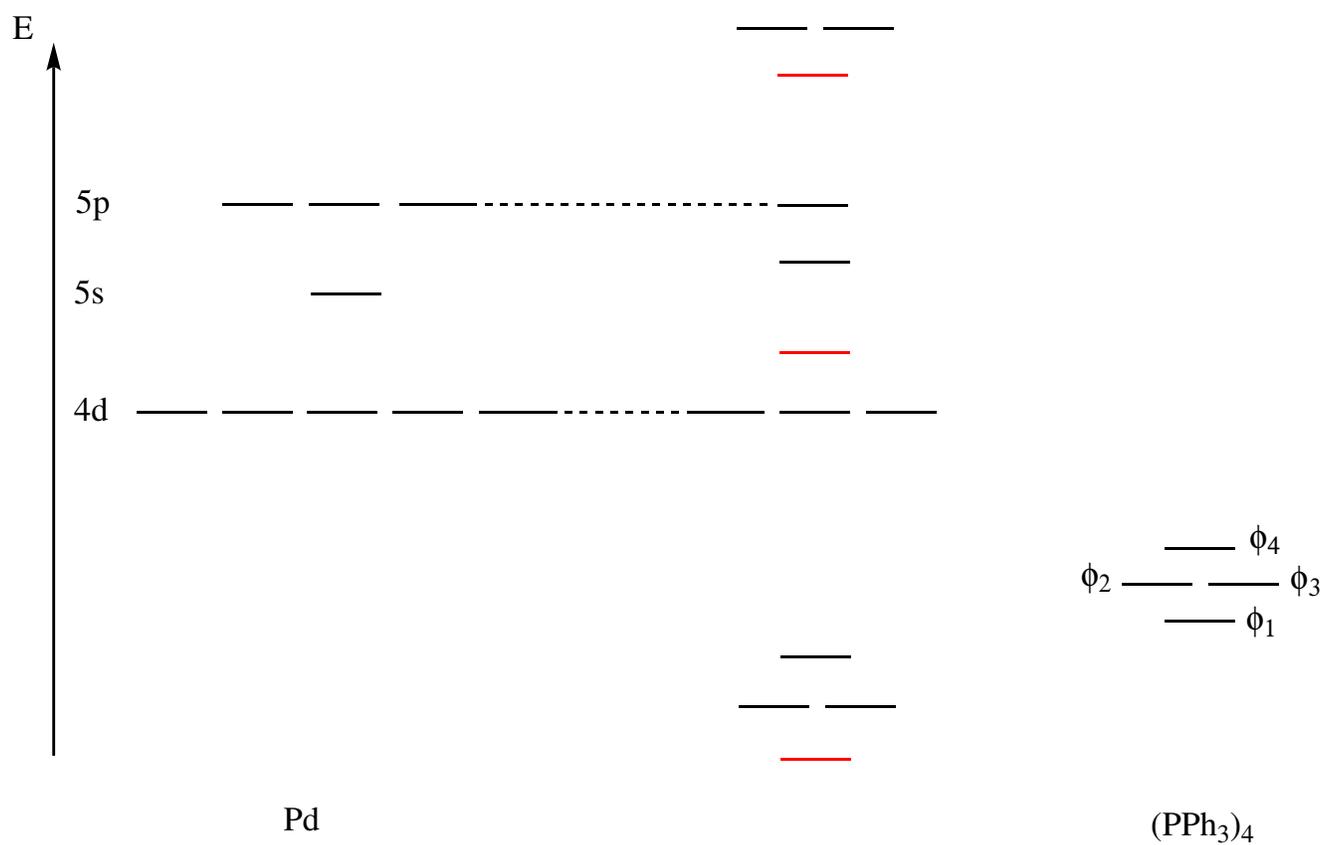


Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[Pd(PPh_3)_4]$. Les orbitales en rouge sont issues d'un recouvrement à trois orbitales.