

**SYMETRIE MOLECULAIRE. G. Wipff. Durée 1h30**

**Seuls documents autorisés:** tables de caractères (*non annotées*) et tableau de recherche de groupes. Modèles moléculaires.

*Ne pas recopier toute la table de caractères.*

**I-- Vibrations de la molécule de  $\text{CCl}_4$**

1 – Quel est le groupe de symétrie de  $\text{CCl}_4$  ?

2- On décrit les vibrations dans le modèle harmonique.

a) Quelles sont les hypothèses faites pour ce modèle ?

b) Montrer sur un schéma comment l'énergie de vibration est quantifiée, et dessiner les deux premières fonctions d'onde de vibration pour un mode donné.

c) Combien y a-t-il de modes normaux de vibration ?

d) Quelle est la représentation  $\Gamma_{\text{vib}}$  sous-tendue par les modes normaux de vibration ?

En déduire, après décomposition, lesquels sont actifs en IR ? En Raman ?

e) Comment les spectres IR et Raman permettent – ils d'exclure une symétrie "plan-carré" ?

f) Le spectre Raman présente des pics vers 218, 314, 460, 762 et 790  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux derniers correspondent à une *résonance de Fermi*. Expliquer brièvement de quoi il s'agit.

g) Le pic Raman le plus fin et le plus intense (460  $\text{cm}^{-1}$ ) présente une structure fine. A quoi est-elle due ? Calculer, a priori, les intensités relatives de ces raies.

## II - La molécule de cyclobutadiène $C_4H_4$ , supposée de géométrie plan-carré.

- 1- Quel est son groupe de symétrie  $G$  ? Dessiner la molécule, en plaçant les axes  $x, y, z$ .
- 2- On cherche à déterminer "la symétrie" de ses orbitales moléculaires OM *de valence*, décrites par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques "OA".
  - a) Combien y a-t-il d'OA (en base *minimale*) ? D'OM ? D'OM occupées ? D'OM vacantes ?
  - b) Qu'appelle-t-on, dans ce cas, orbitales  $\sigma$  et orbitales  $\pi$  ?
- 3- Déterminer la représentation  $\Gamma_1$  sous-tendue par les OA- $\pi$ , puis décomposer  $\Gamma_1$  en représentations irréductibles.
- 4- On cherche des bases des représentations irréductibles de  $\Gamma_1$  sous-tendues par les OA -  $\pi$ 
  - a) Pour ce faire, on choisit un sous-groupe simple  $G'$  de  $G$ . Lequel ? Justifier ce choix.
  - b) Appliquer les symétriseurs adéquats pour trouver les bases recherchées. Qu'ont-elles de particulier ?Donner une expression *réelle* des OM  $\pi$ .

### 5- Configuration électronique du système $\pi$ .

On suppose que les OM  $\pi$  s'échelonnent par énergie croissante au fur et à mesure que le nombre de "nœuds" le long du cycle augmente.

- a) Faire un dessin des OM  $\pi$  "vues de dessus" par énergie croissante, en précisant "leur symétrie".
- b) En déduire la configuration électronique du système  $\pi$  dans l'état fondamental.
- c) En déduire le(s) terme(s) moléculaire(s) correspondant(s). Remarques ? Aromaticité ?