

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

La molécule de formaldéhyde H_2CO et ses complexes $\text{Li}^+(\text{OCH}_2)_n$.

I- Structures et symétries

1) Quel est le groupe de symétrie G de H_2CO ?

2) Dessiner 2 formes possibles du complexe $\text{Li}^+(\text{OCH}_2)_3$ de symétrie D_{3h} , avec les axes x , y , z .

Par la suite, on considèrera la plus stable *la plus stable possible*. Laquelle est - ce ?

a) Quelle est la représentation Γ_1 sous-tendue par les 6 liaisons C-H ?

b) Décomposer Γ_1 en représentations irréductibles.

c) Effectuer, *en projection stéréographique* le produit des opérations $C_3^{-1} \sigma_v C_3^1 =$

R. Commentaire ?

d) Proposer les bases des représentations irréductibles *de dimension 1* de Γ_1 , exprimées par des combinaisons linéaires des fonctions h_i ($h_i = 1/s H_i$, $i = 1$ à 6).

II - Vibrations des complexes $\text{Li}^+(\text{OCH}_2)_3$ 3 et $\text{Li}^+(\text{OCH}_2)_4$ 4

On suppose que les atomes Li, O, C de ces complexes sont *dans un même plan*, avec l'arrangement le plus stable et le plus symétrique possible, et on se demande si on peut distinguer 3 de 4 par spectroscopies IR et Raman, *en ne regardant que la région des seules vibrations d'élongations $\Delta(\text{CO})$* .

1) Quel est le domaine énergétique de $\Delta(\text{CO})$?

2) Dessiner 3 et 4 et donner leurs groupes de symétrie. Placer sur le dessin les éléments de symétrie, en *choisissant un axe C'_2 passant par une "liaison" $\text{Li}^+ \dots \text{O}=\text{C}$*

3) Pour le complexe 3:

a) Quelle est la représentation Γ_{co} sous-tendue par les vecteurs d'élongation C=O?

b) Décomposer Γ_{co} en représentations irréductibles et préciser l'activité en IR / en Raman

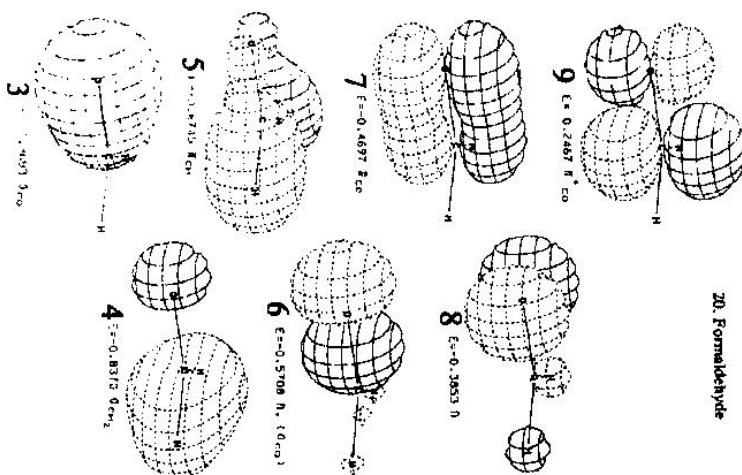
4) Reprendre les questions 3a) - 3b) pour le composé 4

5) Comparer sous forme de tableau les signatures spectroscopiques IR et Raman de 3 et 4. Peut - on ainsi les distinguer Commentaire ?

** TSVP **

III - OA et OM de valence de OCH_2

- 1) Combien y a-t-il d'OA et d'OM de valence pour la molécule OCH_2 ?
- 2) On choisit l'axe y perpendiculaire au plan moléculaire. Dessiner les autres axes.
- 3) Le dessin ci-joint représente les OM de valence de OCH_2 numérotées par énergies croissantes de 3 à 9.
 - a) Sont-elles toutes représentées ?
 - b) Attribuer la "symétrie" des OM-3 à OM-9.
 - c) Combien y a-t-il d'électrons de valence ?
- 4) En déduire la configuration électronique de OCH_2
 - dans son état fondamental
 - dans son premier état excité
- 5) En déduire les termes moléculaires de l'état fondamental et du premier état excité
- 6) Déterminer si la transition électronique HO (OM la plus haute occupée) \rightarrow BV (OM la plus basse vacante) est "permise".
- 7) Déterminer si la transition HO-1 \rightarrow BV est "permise" par symétrie.
- 8) Quelle est "la symétrie" des vibrations pouvant conduire à la transition HO \rightarrow BV ?
- 9) Quelle est "la symétrie" des vibrations pouvant conduire à la transition HO-1 \rightarrow BV ?



IV . Spectroscopies électroniques

- 1) Représenter sur un dessin schématique les états électroniques fondamental et excité $n \rightarrow \pi^*$, avec leurs niveaux de vibration. Que dit le principe de Franck – Condon ?
- 2) Montrer à quoi serait due la structure fine de vibration
 - dans le spectre d'absorption UV-Visible
 - dans le spectre de fluorescence.
 - Lesquelles de ces vibrations seraient observables par spectroscopies IR ou Raman ?