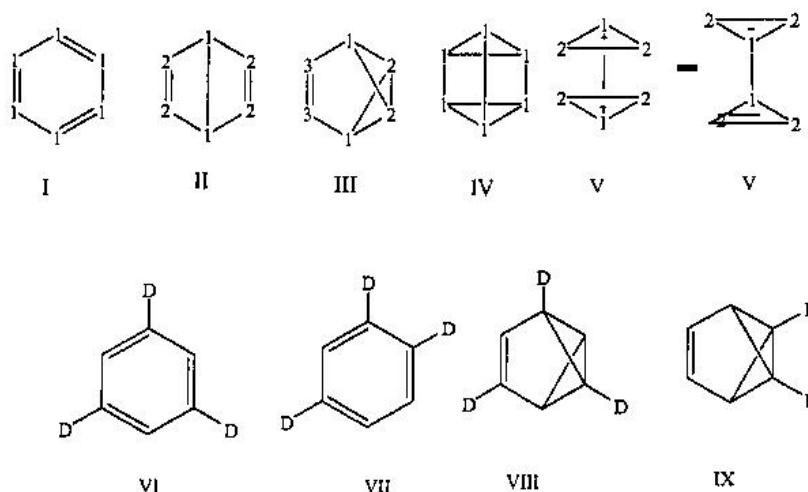


# LICENCE DE CHIMIE. L3S5 MPC

Symétrie et Spectroscopie. G. Wipff. Juin 2009. Durée: 1H30

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

1- Le benzène plan (I) et ses isomères II - IX (atomes H non dessinés; les atomes équivalents sont marqués du même chiffre).



1- **\*\*Résultats à présenter sous forme de tableau.\*\*** Pour chaque forme I à IX, préciser: le groupe de symétrie, ses *générateurs*, son ordre, le nombre d'opérations directes et indirectes, le nombre de classes.

Les questions suivantes concernent la géométrie I. On placera un axe  $C_2$  et un plan  $\sigma_d$  le long de l'axe Ox "horizontal". Ne recopier de la table de caractères que ce qui est indispensable.

2- Sur les carbones  $C_1$  à  $C_6$ , on place des orbitales  $2s$  (notées  $s_1, \dots, s_6$ ) et  $2p_z$  ( $p_1, \dots, p_6$ ).

- Déterminer les caractères de la représentation  $\Gamma_1$  sous-tendue par  $s_1$  à  $s_6$ .
- Déterminer les caractères de la représentation  $\Gamma_2$  sous-tendue par  $p_1$  à  $p_6$ .
- Décomposer  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  en représentations irréductibles.

3 - Le dessin ci-joint représente les OM de valence 7 à 13 du benzène. Déterminer leur "symétrie".

4- Dans un état électronique  $\pi - \pi^*$  excité le benzène a la configuration  $(a_{2u})^2 (e_{1u})^1 (e_{2g})^1$ .

- Dessiner (vues "de dessus") par énergies croissantes les OM  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$  et  $e_{2g}$ .
- Déterminer les termes moléculaires correspondant à cette configuration. Signification ?

5- Déterminer quelles transitions sont "permises" à partir de l'état fondamental.

6- Le benzène peut-il être phosphorescent ? Fluorescent ? Expliquer.

7- On observe dans le spectre d'absorption une bande vers 250 nm correspondant à une transition "interdite". Pourquoi l'observe-t-on ?

Expliquer sur un schéma à quoi est due la structure fine observée en phase gazeuse. En particulier : la raie 0-0 ? la raie "chaude" ? une progression de raies ?

8 - Comment change cette transition quand on passe du benzène au (*para*)difluorobenzène ?

9 - Combien le benzène a-t-il de modes normaux de vibration actifs en IR ? En Raman ?

Comment évolue en général leur énergie quand on passe de l'état électronique fondamental à un état  $\pi - \pi^*$  ?

#### Benzene (Continued)

