

SYMETRIE MOLECULAIRE. G. Wipff. Janvier 2009

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 $\text{M}(\text{OCH}_2)_n$.

I- Structures et symétries

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

2- Dessiner et donner le groupe de symétrie des *formes les plus symétriques* (groupe d'ordre le plus élevé) des complexes:

$\text{M}(\text{O}=\text{CH}_2)_n$, avec $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, où M est un ion métallique, et *on ne tiendra pas compte des atomes H*.

****A présenter sous forme de tableau ****

3- On considère le complexe $\text{M}(\text{OCH}_2)_3$ de symétrie D_{3h} et le plus *stable* possible. Le dessiner, avec les axes x, y, z .

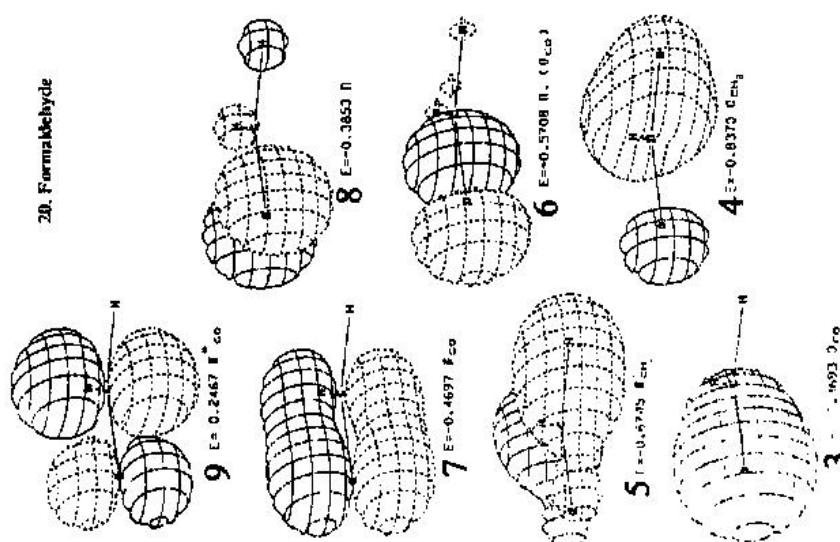
a) Quelle est la représentation Γ_1 sous-tendue par les 6 liaisons C-H ?

b) Décomposer Γ_1 en représentations irréductibles.

c) Effectuer, en *projection stéréographique* le produit de σ_h par C'_2 .

d) Donner des bases des représentations irréductibles de dimension 1 de Γ_1 , exprimées par des combinaisons linéaires des fonctions h_i ($h_i = 1s \text{ H}_i$, $i = 1 \text{ à } 6$).

II - OA et OM de valence de OCH_2



- 1) Combien y a-t-il d'OA de *valence* pour cette molécule ?
- 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 - 9**.
 - a - Sont-elles toutes représentées ?
 - b- Attribuer leur "symétrie".
 - 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 correspondants.
- 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".
- 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 ?

III - Vibrations de $\text{M}(\text{OCH}_2)_3$ **3** et $\text{M}(\text{OCH}_2)_4$ **4**

On suppose que les atomes M, 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 se limitant à la *seule région des elongations C=O*.

- 1) Quel est le domaine d'énergie (en "nombre d'ondes") concerné ?
- 2) Pour le complexe **3**:
 - a) Quel est son groupe de symétrie ?
 - b) Quelle est la représentation Γ_{CO} sous-tendue par les *seules vibrations d'elongation C=O* ? On choisira un axe C'_2 passant par une "liaison" $\text{M} \dots \text{O}=\text{C}$
 - c) Décomposer Γ_{CO} en représentations irréductibles.
 - d) En déduire combien de pics attend on en IR / en Raman pour les transitions fondamentales.
- 3) - Reprendre les questions 2a) - 2d) pour le complexe **4**
- 4) Comparer sous forme de tableau les résultats IR / en Raman pour **3** et pour **4**.
Peut-on ainsi distinguer **3** de **4** ?