

Contrôle continu n° 3 – Avril 2016

Unité d'enseignement **Symétrie Moléculaire**

Durée: 1h30

Enseignant référent: Dr Valérie Fritsch

L'usage des téléphones portables est interdit pendant toute la durée des épreuves, y compris lors de la préparation des épreuves orales. Les appareils doivent impérativement être éteints pendant les épreuves. Ils ne peuvent donc pas être utilisés comme chronomètre ou calculatrice. L'usage d'une calculatrice est limité à des appareils non programmables ne comportant ni écran graphique ni caractères alphanumériques. Le prêt d'une calculatrice à un autre candidat est strictement interdit.

**Seuls les documents « Détermination du groupe de symétrie »
et « Tables de caractères » sont autorisés.**

**Dans les réponses, numérotez chaque réponse clairement.
Il sera tenu compte de la clarté de la copie dans la note finale.**

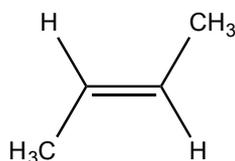
Exercice 1 (5 points)

Pour chacune des molécules suivantes :

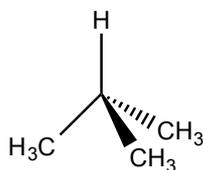
- donner la liste des éléments de symétrie ;
- indiquer clairement sur une figure l'emplacement de ces différents éléments de symétrie ;
- trouver le groupe de symétrie de la molécule.

Dans la notation, il sera tenu compte de la clarté et du soin apportés aux dessins !

a)



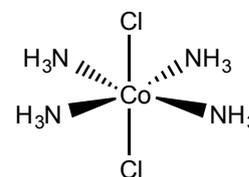
b)



c)



d)



dans les molécules a, b et d, chaque groupement NH₃ ou CH₃ sera assimilé à une sphère

Exercice 2 (5 points)

On s'intéresse au système π du benzène C_6H_6 constitué des orbitales p_z de chaque atome de carbone du benzène.

- Donner la liste des éléments de symétrie du benzène et indiquer **avec soin** sur une figure l'emplacement de chacun de ces éléments de symétrie.
- Déterminer le groupe ponctuel de symétrie de la molécule.
- Déterminer Γ_π basé sur les 6 orbitales p_z du benzène.
- Réduire Γ_π en représentations irréductibles. Pour limiter les calculs, on remarquera que la base de représentations irréductibles à considérer est basée sur les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques qui sont antisymétriques par rapport au plan σ_h .
- Une des représentations irréductibles trouvée dans Γ_π est B_{2g} . Dessiner la combinaison linéaire d'orbitales atomiques qui permet de former l'orbitale moléculaire b_{2g} dans le benzène. Justifier votre réponse.

Pour l'exercice suivant, on rappelle :

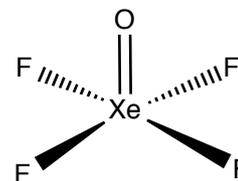
opération	E	C_2	C_3	C_4	C_6	σ	i	S_3	S_4	S_6
contribution par atome	3	-1	0	1	2	1	-3	-2	-1	0

Classification périodique:

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003				
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182															5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050															13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80				
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29				
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)				
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114								

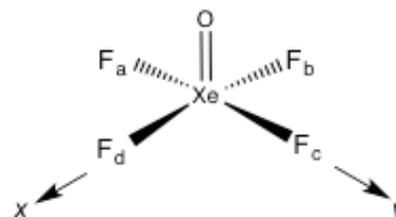
Exercice 3 (10 points)

On considère la molécule d'oxytétrafluorure de xénon XeOF_4 .



- Donner la liste des éléments de symétrie de cette molécule et indiquer **avec soin** sur une figure l'emplacement de chacun de ces éléments de symétrie.
- Déterminer le groupe ponctuel de symétrie de la molécule.
- Déterminer $\Gamma_{\text{Xe-O}}$ et $\Gamma_{\text{Xe-F}}$ basées respectivement sur les élongations des liaisons Xe-O et Xe-F. Réduire représentations irréductibles. La somme de $\Gamma_{\text{Xe-O}}$ et $\Gamma_{\text{Xe-F}}$ constituera $\Gamma_{\text{élongation}}$.
- Quels sont les modes normaux actifs en spectroscopie infra-rouge et ceux actifs en spectroscopie Raman ?
- Déterminer Γ_{3N} en utilisant la méthode de votre choix. Détailler la méthode utilisée. Réduire Γ_{3N} en représentations irréductibles.
- En déduire $\Gamma_{\text{vibration}}$. Combien de modes normaux de vibration doit-on trouver? Ceci est-il en accord avec le nombre de modes normaux de vibration trouvés pour $\Gamma_{\text{vibration}}$? Justifier votre réponse.
- A l'aide des réponses précédentes, déterminer Γ_{courbure} .
- A l'aide de la méthode des projecteurs, déterminer les combinaisons linéaires de symétrie adaptée (SALC) impliquant les orbitales 2s des atomes de fluor de la molécule d'oxytétrafluorure de xénon.
 - Vous commencerez par déterminer $\Gamma_{2s(\text{F})}$ qui a pour base les 4 fonctions ($2s_a, 2s_b, 2s_c, 2s_d$) des atomes de fluor. Vous réduirez ensuite $\Gamma_{2s(\text{F})}$.
 - Pour les projections, vous n'effectuerez les projections que sur les représentations irréductibles de dimension 1 obtenues dans $\Gamma_{2s(\text{F})}$.
Vous utiliserez pour cela le tableau suivant :

E	C_4^1	C_4^3	C_2^1	σ_{va}	σ_{vb}	σ_{da}	σ_{db}



- Quelles sont les combinaisons linéaires de symétrie adaptée trouvées ?
- Avec quelles orbitales atomiques du xénon pourront-elles interagir ?
- Illustrer sur deux dessins les recouvrements favorables entre les orbitales atomiques du xénon et les combinaisons linéaires de symétrie adaptée trouvées pour les orbitales 2s des atomes de fluor.