

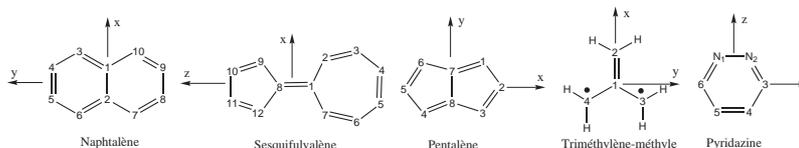
TD n°3 – Applications de la théorie des groupes

1 Application au butadiène

1. Écrire le déterminant séculaire de la molécule de cis-butadiène.
2. Construire des fonctions symétriques et antisymétriques par rapport au plan médiant (orthogonale au plan moléculaire). Construire le déterminant séculaire associée à ces fonctions.
3. Conclure.

Je vous ai donné une résolution détaillée de ce problème dans le polycopié de rappel de cours sur la méthode de Hückel.

2 Utilisation de la théorie des groupes avec la méthode de Hückel



2.1 Le naphtalène

On s'intéresse ici au système π du naphtalène ($C_{10}H_8$). Le but est de déterminer partiellement le diagramme d'orbitales moléculaires.

1. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base constituée des orbitales $2p_z$ de chacun des atomes de carbone.

Le déterminant s'écrit comme suit. On voit directement que le résoudre à la main n'est pas chose aisée.

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & x & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x
 \end{vmatrix}$$

2. Trouver le groupe de symétrie de la molécule de naphthalène. Déterminer les SALC de la molécules construites à partir des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone.

Le groupe de symétrie de la molécule est D_{2h} . On peut décomposer la base en trois bases qui comportent les orbitales des atomes symétriquement équivalents : $\Gamma_{10p} = \Gamma_{4,5,8,9} \oplus \Gamma_{3,6,7,10} \oplus \Gamma_{1,2}$ (les atomes 4, 5, 8 et 9 par exemple s'échangent entre eux par les différentes opérations de symétrie et ne se mélangent pas avec les autres atomes : ils forment donc un système stable par toutes les opérations de symétrie). Et on voit directement que les deux bases $\Gamma_{4,5,8,9}$ et $\Gamma_{3,6,7,10}$ sont bases de la même représentation. On a :

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{10p}	10	0	0	-2	0	-10	2	0
$\Gamma_{4,5,8,9}$	4	0	0	0	0	-4	0	0
$\Gamma_{1,2}$	2	0	0	-2	0	-2	2	0

Et on trouve :

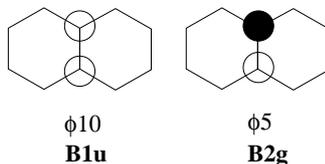
$$\Gamma_{4,5,8,9} = \Gamma_{3,6,7,10} = A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g} \quad \text{et} \quad \Gamma_{1,2} = B_{1u} \oplus B_{2g}$$

$$D'où : \Gamma_{10p} = 2A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2g} \oplus 2B_{3g}$$

Détermination des OS

On a $\Gamma_{1,2} = B_{1u} \oplus B_{2g}$. On voit ici qu'on n'a pas trop le choix, et qu'on a forcément une des orbitales qui sera la somme de p_1 et de p_2 , et l'autre la différence. Celle qui sera la somme a la symétrie de T_z i.e. est B_{1u} , l'autre sera la B_{2g} (et a la même symétrie que R_y) :

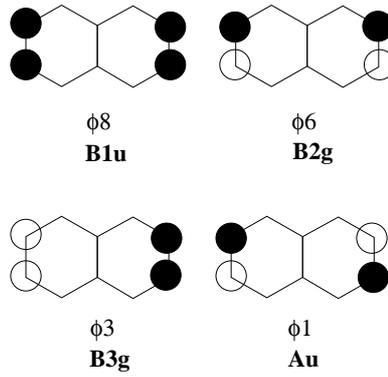
B_{1u} a pour base $\phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2)$; B_{2g} a pour base $\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2)$



$\Gamma_{4,5,8,9} = \Gamma_{3,6,7,10} = A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$. Là aussi, l'orbitale de symétrie B_{1u} est facile à trouver, c'est la somme des 4 (symétrie T_z). On peut trouver les OS pour B_{2g} et B_{3g} en regardant les rotations (même si ce n'est pas forcément le plus facile à voir). Pour la dernière RI, on peut se dire qu'on a 4 orbitales $2p_z$ et donc que le problème ressemble au cyclobutadiène que l'on connaît, et donc en déduire la dernière orbitale de symétrie. En cas de doutes, le mieux à faire est de supposer une certaine combinaison linéaire pour une des bases de RI, et de vérifier si cette orbitale a bien la symétrie de la RI i.e. si l'effet des opérations est le bon en regardant les caractères de la RI. En cas de gros doutes, le mieux est de revenir aux projections. On trouve ici :

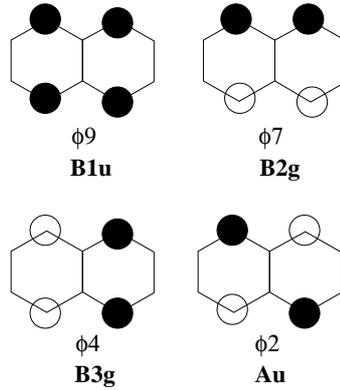
B_{1u} a pour base $\phi_8 = \frac{1}{2}(p_4 + p_5 + p_8 + p_9)$; B_{2g} a pour base $\phi_6 = \frac{1}{2}(p_4 - p_5 - p_8 + p_9)$

B_{3g} a pour base $\phi_3 = \frac{1}{2}(-p_4 - p_5 + p_8 + p_9)$; A_u a pour base $\phi_1 = \frac{1}{2}(p_4 - p_5 + p_8 - p_9)$



Par identification on trouve donc :

B_{1u} a pour base $\phi_9 = \frac{1}{2}(p_3 + p_6 + p_7 + p_{10})$; B_{2g} a pour base $\phi_7 = \frac{1}{2}(p_3 - p_6 - p_7 + p_{10})$
 B_{3g} a pour base $\phi_4 = \frac{1}{2}(-p_3 - p_6 + p_7 + p_{10})$; A_u a pour base $\phi_2 = \frac{1}{2}(p_3 - p_6 + p_7 - p_{10})$



3. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base des orbitales de symétrie. Quel est l'intérêt du changement de base ? Déterminer les énergies des OM du naphthalène.

On va regrouper les combinaisons linéaires de même symétrie ensemble (dans l'ordre $A_u, B_{3g}, B_{2g}, B_{1u}$ i.e. $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{10}$). On va donc avoir un déterminant diagonal par bloc (car on ne mélange pas des orbitales de symétrie différentes). On va ici étudier chaque bloc de façon indépendante.

(a) Pour A_u : ϕ_1 et ϕ_2

On procède de manière similaire à ce qu'on a fait pour le butadiène.

$$\begin{aligned}
 H\phi_1 &= H \left(\frac{1}{2}(p_4 - p_5 + p_8 - p_9) \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{Hp_4}_{\alpha p_4 + \beta(p_3 + p_5)} - \underbrace{Hp_5}_{\alpha p_5 + \beta(p_4 + p_6)} + \underbrace{Hp_8}_{\alpha p_8 + \beta(p_7 + p_9)} - \underbrace{Hp_9}_{\alpha p_9 + \beta(p_8 + p_{10})} \right) \\
 &= \frac{\alpha}{2}(p_4 - p_5 + p_8 - p_9) + \frac{\beta}{2} [(p_3 + p_5) - (p_4 + p_6) + (p_7 + p_9) - (p_8 + p_{10})] \\
 &= \alpha\phi_1 + \frac{\beta}{2} [-2\phi_1 + 2\phi_2] \\
 &= (\alpha - \beta)\phi_1 + \beta\phi_2 \\
 H\phi_2 &= \alpha\phi_2 + \frac{\beta}{2} [(p_1 + p_4) - (p_2 + p_5) + (p_2 + p_8) - (p_1 + p_9)] \\
 &= \alpha\phi_2 + \beta\phi_1
 \end{aligned}$$

Et on peut vérifier que : $\langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = 0$ et $\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1$. On a donc un bloc 2×2 qui s'écrit dans la base $\{\phi_1 ; \phi_2\}$:

$$|H - E.Id| = \beta^2 \begin{vmatrix} x-1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}$$

Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $x(x-1) - 1 = 0$, d'où : $x = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$. Les valeurs des énergies sont donc :

$$E_5 = E(1a_u) = \alpha + 0.618\beta \quad ; \quad E_9 = E(2a_u) = \alpha - 1.618\beta$$

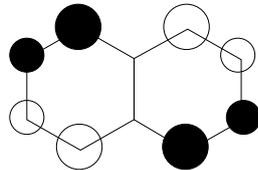
Pour la forme des orbitales, on re-écrit $H\psi = E\psi$ en écrivant ψ sur la base $\{\phi_1 ; \phi_2\}$ sous la forme $(c_1 ; c_2)$. On a donc :

$$\begin{aligned} (x-1)c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1 \end{aligned}$$

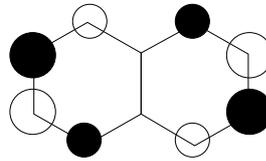
(vu qu'on a annulé le déterminant pour trouver les énergies, l'autre équation qui est $c_1 + xc_2 = 0$ est proportionnelle à la première). Pour $x = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$ on trouve $c_2 = 1,618c_1$ et donc $c_1 = 0,53$ et $c_2 = 0,85$. On a donc :

$$\psi_5 = 0,265(p_4 - p_5 + p_8 - p_9) + 0,425(p_3 - p_6 + p_7 - p_{10}) \quad \text{d'énergie } \alpha + 0.618\beta$$

Pour $x = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ on trouve $\psi_9 = 0,85\phi_1 - 0,53\phi_2$. Et on retrouve (aux erreurs d'arrondis près) les expressions des orbitales données dans l'énoncé qui ont la forme suivante :



1a_u (OM5)



2a_u (OM9)

(b) Pour B_{3g} : ϕ_3 et ϕ_4

On procède de la même façon :

$$\begin{aligned} H\phi_3 &= \alpha\phi_3 + \frac{\beta}{2} [-(p_5 + p_3) - (p_4 + p_6) + (p_7 + p_9) + (p_8 + p_{10})] \\ &= (\alpha + \beta)\phi_3 + \beta\phi_4 \end{aligned}$$

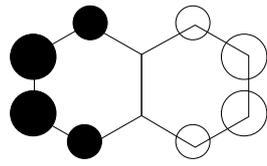
$$H\phi_4 = \alpha\phi_4 + \beta\phi_3$$

$$|H - E.Id| = \beta^2 \begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}$$

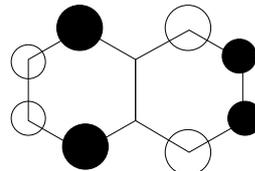
Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $x(x+1) - 1 = 0$, d'où $x = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}$. Les valeurs des énergies sont donc :

$$E_2 = E(1b_{3g}) = \alpha + 1.618\beta \quad ; \quad E_6 = E(2b_{3g}) = \alpha - 0.618\beta$$

On a donc $\psi_2 = 0,85\phi_3 + 0,53\phi_4$ et $\psi_6 = 0,53\phi_3 - 0,85\phi_4$, et les orbitales ont la forme :



1b_3g (OM2)



2b_3g (OM6)

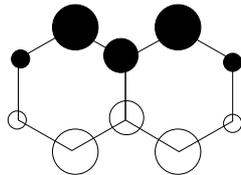
(c) Pour B_{2g} : ϕ_5 , ϕ_6 et ϕ_7

$$|H - E.Id| = \beta^3 \begin{vmatrix} x-1 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & x-1 & 1 \\ \sqrt{2} & 1 & x \end{vmatrix}$$

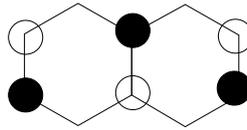
Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $(x-1)[x(x-1)-3] = 0$, d'où $x = 1$; $x = \frac{1 \pm \sqrt{13}}{2}$. Les valeurs des énergies sont donc :

$$E_3 = E(1b_{2g}) = \alpha + 1.303\beta \quad ; \quad E_7 = E(2b_{2g}) = \alpha - \beta \quad ; \quad E_{10} = E(3b_{2g}) = \alpha - 2.303\beta$$

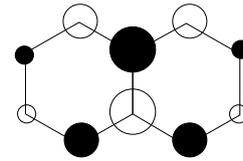
Pour $x = -1, 30$, on trouve $\psi_3 = 0, 49\phi_5 + 0, 35\phi_6 + 0, 80\phi_7$; pour $x = 1$, on trouve $\psi_7 = 0, 58\phi_5 - 0, 82\phi_7$; pour $x = 2, 30$, on trouve $\psi_{10} = -0, 65\phi_5 - 0, 46\phi_6 + 0, 60\phi_7$; , et les orbitales ont la forme :



1b_2g (OM3)



2b_2g (OM7)



3b_2g (OM10)

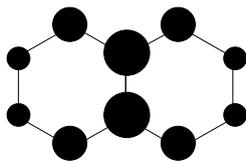
(d) Pour B_{1u} : ϕ_8 , ϕ_9 et ϕ_{10}

$$|H - E.Id| = \beta^3 \begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x+1 \end{vmatrix}$$

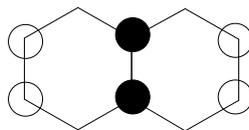
Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $(x+1)[x(x+1)-2] - (x+1) = (x+1)[x(x+1)-3] = 0$, d'où : $x = -1$; $x = \frac{-1 \pm \sqrt{13}}{2}$. Les valeurs des énergies sont alors :

$$E_1 = E(1b_{1u}) = \alpha + 2.303\beta \quad ; \quad E_4 = E(2b_{1u}) = \alpha + \beta \quad ; \quad E_8 = E(3b_{1u}) = \alpha - 1.303\beta$$

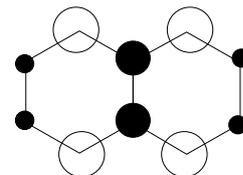
Pour $x = -2, 30$, on trouve $\psi_1 = 0, 65\phi_7 + 0, 46\phi_8 + 0, 60\phi_9$; pour $x = -1$, on trouve $\psi_4 = 0, 58\phi_7 - 0, 82\phi_8$; pour $x = 1, 30$, on trouve $\psi_8 = -0, 49\phi_7 - 0, 35\phi_8 + 0, 80\phi_9$, et les orbitales ont la forme :



1b_1u (OM1)



2b_1u (OM4)



3b_1u (OM8)

4. On donne les expressions des OM sous forme de CLAO, chaque ligne correspondant à la décomposition d'une orbitale moléculaire sur les différentes OA $2p_z$. Attribuer à chaque orbitale son énergie et tracer le diagramme d'OM du naphthalène.

On a numéroté les différentes énergies de la même façon que les OM du tableau. Le diagramme d'OM se trace directement par ordre croissant des énergies. La configuration électronique de l'état fondamental du naphthalène est alors : $(1b_{1u})^2(1b_{3g})^2(1b_{2g})^2(1b_{1u})^2(1a_u)^2$.

5. La répartition des électrons π est-elle uniforme sur tous les atomes ?

Cette question ne concerne pas la théorie des groupes mais est juste une application de la méthode de Hückel, on applique les formules de charges atomiques.

2.2 Étude du benzène

Le but de cet exercice est de retrouver qualitativement la forme et l'ordre énergétique des OM π du benzène en faisant interagir les orbitales π de deux fragments C_3 triangles équilatéraux : $(C_1C_3C_5)$ et $(C_2C_4C_6)$. On considère le premier fragment $(C_1C_3C_5)$.

1. Donner le groupe de symétrie de ce fragment.

Le fragment C_3 appartient au groupe de symétrie D_{3h} .

2. Montrer que la représentation réductible associée au système π du fragment $(C_1C_3C_5)$ se décompose selon les représentations irréductibles A_2'' et E'' .

On note Γ la représentation réductible associée au système π du fragment $(C_1C_3C_5)$.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	En décomposant Γ , on obtient $\Gamma = 2A_2'' + E''$.
Γ	3	0	-1	-3	0	-1	

3. Projeter l'orbitale atomique $2p_1$ pour trouver l'orbitale moléculaire (OM) de symétrie A_2'' .

En appliquant les formules de projection, on trouve $P_{A_2''}(p_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 + p_3 + p_5)$

4. Projeter successivement les orbitales $2p_1$, $2p_3$ et $2p_5$ sur E'' .

On obtient ainsi trois fonctions ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 .

On obtient de même par projections respectives de p_1, p_3 et p_5 , et après normalisation :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2 \cdot p_1 - p_3 - p_5)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2 \cdot p_3 - p_5 - p_1)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2 \cdot p_5 - p_1 - p_3)$$

(on retrouve donc des orbitales qui ont la même forme que celles de H_3 triangulaire).

5. Montrer que $\frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2}}$ et $\frac{\phi_1 - \phi_2}{\sqrt{2}}$ sont orthogonales.

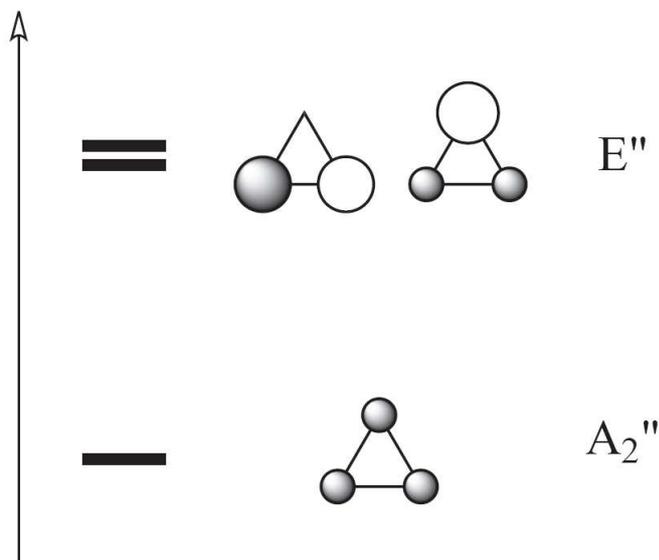
On a :

$$\begin{aligned} \frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2}} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(p_1 + p_3 - 2 \cdot p_5) \\ \frac{\phi_1 - \phi_2}{\sqrt{2}} &= \frac{3}{\sqrt{12}}(p_1 - p_3) \\ \langle (\phi_1 + \phi_2) | (\phi_1 - \phi_2) \rangle &\propto \langle p_1 + p_3 - 2 \cdot p_5 | p_1 - p_3 \rangle \\ &\propto \langle p_1 | p_1 \rangle - \langle p_1 | p_3 \rangle + \langle p_3 | p_1 \rangle - \langle p_3 | p_3 \rangle \\ &\quad - 2 \langle p_5 | p_1 \rangle + 2 \langle p_5 | p_3 \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

On en déduit que ces 2 orbitales sont orthogonales, on considérera donc les fonctions $\frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2}}$ et $\frac{\phi_1 - \phi_2}{\sqrt{2}}$ comme orbitales moléculaires de symétrie E".

6. Représenter qualitativement les différentes OM du fragment ($C_1C_3C_5$). Les placer sur un diagramme d'énergie et les nommer selon la représentation irréductible associée dans le groupe de symétrie du fragment.

On obtient le diagramme énergétique suivant :

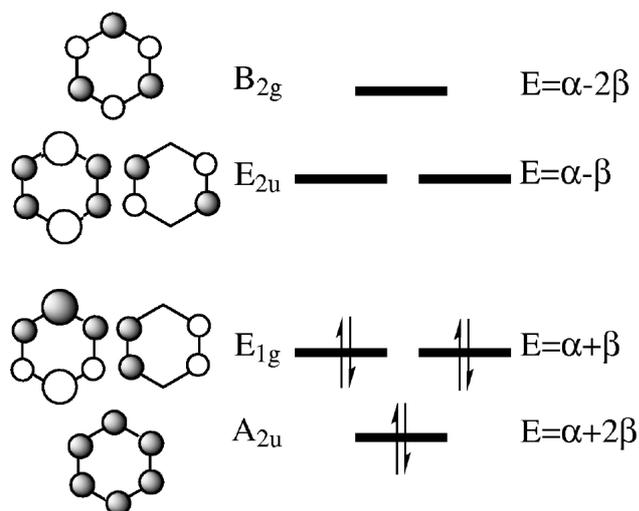


7. Donner le groupe de symétrie du benzène.

Le benzène appartient au groupe D_{6h} .

8. En faisant interagir les deux fragments ($C_1C_3C_5$) et ($C_2C_4C_6$), déterminer les OM π du benzène. Justifier les interactions possibles. Donner la symétrie des OM obtenues dans le groupe de symétrie du benzène.

En combinant les deux fragments ($C_1C_3C_5$) et ($C_2C_4C_6$), et en faisant interagir les OM de même symétrie, on obtient le diagramme suivant :



Il y a un changement d'étiquettes de symétrie car on passe d'un groupe à un autre.

On rappelle la formule de Coulson pour un polyène alterné cyclique à n atomes de carbone (n pair) : l'énergie des niveaux accessibles aux électrons π est donnée par :

9.
$$E_j = \alpha + 2\beta \cos(2j\pi/n)$$

avec $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, + n/2$ et $\beta = -294 \text{ kJ mol}^{-1}$

Déterminer les énergies des OM du benzène à partir de ces formules. Comparer avec les résultats obtenus par la méthode des fragments.

On a $n = 6$ et on fait varier j entre -2 et 3 . On retrouve les énergies du diagramme ci-dessus.

10. En déduire la longueur d'onde d'absorption attendue pour la transition électronique la moins énergétique du benzène.

On s'attend à une transition électronique entre les niveaux E_{1g} et E_{2u} de valeur $-2\beta = 588 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui correspond à $\lambda = 203 \text{ nm}$.

11. En fait, le spectre U.V.-visible du benzène présente une bande d'absorption avec trois maxima pour : $\lambda = 180 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 40000$), $\lambda = 203,5 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 7400$) et $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 204$). Commenter.

Les transitions physiques observées sont des transitions entre états électroniques, et pas entre configurations électroniques. C'est comme en spectroscopie atomique : pour une configuration électronique d'un atome ($1s^2 2s^2 2p^2$ pour le carbone à l'état fondamental par exemple), on a plusieurs termes spectroscopiques selon comment on place les électrons dans les spin-orbitales ; ces termes correspondent aux niveaux énergétiques de l'atome (1D , 3P , 1S pour notre exemple). Et en prenant en compte le couplage spin-orbite on passe aux états spectroscopiques (1D_2 , $^3P_{0,1,2}$, 1S_0 pour notre exemple).

Le fondamental correspond ici à un état $^1A_{1g}$ (tous les niveaux sont doublement occupés), et le premier état excité conduit à une représentation réductible $E_{1g} \otimes E_{2u} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u}$ i.e. bien à 3 états ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

12. On étudie l'effet de la substitution d'un hydrogène par un atome fictif, d'électronégativité plus grande que le carbone et possédant un doublet non liant. Représenter la nouvelle distribution des niveaux énergétiques dans le cas $\alpha + 2\beta \leq \alpha' \leq \alpha + \beta$.

13. On s'intéresse au déplacement de la bande dite primaire (203,5 nm). Dans le cas des benzènes polysubstitués, les effets des substituants sont approximativement additifs et on attribue les incréments suivants : OH : + 7 nm ; NH₂ : +27 nm ; O⁻ : +32 nm. Justifier les grandeurs relatives observées.

2.3 Le sesquifulvalène

2.4 Le biradical triméthylène-méthyle

2.5 Le pentalène

2.6 La pyridazine

3 Complexes plan-carrés

On étudie un complexe plan-carré ML₄ où M est un métal de transition entouré de quatre ligands L considérés comme uniquement σ -donneurs. La géométrie est celle du groupe D_{4h}, l'axe Oz est perpendiculaire au plan de la molécule.

1. On s'intéresse au fragment L₄, où chaque ligand est muni d'une orbitale σ . Déterminer les orbitales de symétrie que l'on peut construire pour ce fragment.

On réduit Γ_4 en somme de RI : $\Gamma_4 = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_u$ (comme les orbitales sont symétriques par rapport au plan du fragment, on ne garde que des RI ayant un caractère strictement positif par rapport à σ_h pour simplifier les calculs). On trouve les orbitales de symétrie suivante :

$$\psi_{A_{1g}} \propto \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4$$

$$\psi_{B_{1g}} \propto \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$$

$$\psi_{E_u,1} \propto \sigma_1 - \sigma_3$$

$$\psi_{E_u,2} \propto \sigma_2 - \sigma_4$$

2. L'atome métallique M (muni uniquement d'orbitales d) est placé au centre du carré L₄. Quelles sont les RI dont les orbitales d sont bases ? Quelles sont celles qui se recouvrent avec les 4 OM de L₄ ?

On le lit directement dans la table de caractères : d_{z^2} est base de A_{1g}, $d_{x^2-y^2}$ est base de B_{1g}, d_{xy} est base de B_{2g} et enfin d_{yz} et d_{xz} sont bases de E_g.

3. *i*) Construire de manière qualitative les OM liantes (on fera pour chacune d'elles un schéma).

ii) Même question pour les OM antiliantes.

iii) Montrer en attribuant à chaque niveau d'énergie une orbitale, qu'on obtient le diagramme énergétique suivant.



Les OM liantes s'écriront : $1a_{1g} = a \cdot \psi_{A_{1g}} + b \cdot d_{z^2}$ et $1b_{1g} = a' \cdot \psi_{B_{1g}} + b' \cdot d_{x^2-y^2}$.

Et les antiliantes s'écriront : $2a_{1g} = c \cdot \psi_{A_{1g}} + d \cdot d_{z^2}$ et $2b_{1g} = c' \cdot \psi_{B_{1g}} + d' \cdot d_{x^2-y^2}$.

De plus, a et b sont de même signe (ainsi que a' et b') et c et d sont de signes opposés (ainsi que c' et d').

Quand on trace le diagramme d'orbitales moléculaires, les orbitales e_g et b_{2g} du métal ainsi que les e_u de L_4 resteront au même niveau énergétique avec la même forme car elle sont les seules dans leurs symétries. On aura en plus de ces 5 OM, les liantes et antiliantes que l'on vient d'écrire. Sous le niveau de e_g et b_{2g} se trouvent 4 OM sur lesquelles on peut mettre les électrons apportés par les ligands σ . La partie supérieure du diagramme, schématisée dans l'énoncé, représente donc les niveaux où on placera les électrons du métal.

4. Donner le remplissage électronique pour PtCl_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CH}_3)_4^{2-}$ (en spin fort puis en spin faible pour ce dernier).

Pour $\text{Fe}(\text{CH}_3)_4^{2-}$, on a une configuration spin faible où $S=0$, et une spin fort où $S=2$ (on a 6 électrons sur le métal). Pour PtCl_4^{2-} , on a 8 électrons sur le métal, mais on aura forcément un spin faible : la raison est que le platine est $5d$ et que ses orbitales d sont donc très diffuses (par rapport au fer $3d$ par exemple). Il va donc subir un champ de ligand maximal, et qui dit champ fort dit spin faible. Dans le cas d'un autre ion métallique d^8 , cela aurait pu être différent... La notion de champ fort/champ faible a en fait surtout un sens pour les éléments $3d$. On peut noter que l'ion chlorure va en fait déterminer l'éclatement entre les orbitales e_g et b_{2g} d'une part et $2a_{1g}$ et $2b_{1g}$ d'autre part (je vous laisse relire cette correction dans un an quand vous aurez eu un cours sur les complexes, il est normal que vous ne compreniez pas tout pour l'instant).

4 Règles de sélection

Dans un environnement tétraédrique, la transition $p_x \rightarrow p_y$ est-elle permise ?

Comme je vous l'ai dit, je vous ai donné cet exercice en prévision de l'an prochain et de vos cours de spectroscopies : on peut grâce à la théorie des groupes savoir si certaines transitions électroniques sont permises ou interdites. Ici, il faut déterminer si $p_x q p_y$ (avec $q=x, y, z$: vous verrez l'an prochain pourquoi) développe A_1 quand on est dans le groupe ponctuel T_d . On écrit donc la représentation réductible, $\Gamma_{p_x q p_y} = \{27 \ 0 \ -1 \ -1 \ 1\}$ ($E \ 8C_3 \ 3C_2 \ 6S_4 \ 6\sigma_d$). En faisant la réduction on constate que c'est le cas.