

# Examen

## Mardi 19 Janvier 2016

### 1h

Tous les documents sont autorisés. Calculatrices autorisées mais téléphones portables interdits.

#### I. Diffraction de Rayons X [Barème approximatif : 6 points]

Le facteur de structure correspondant à la diffraction par la famille de plans hkl a pour expression :

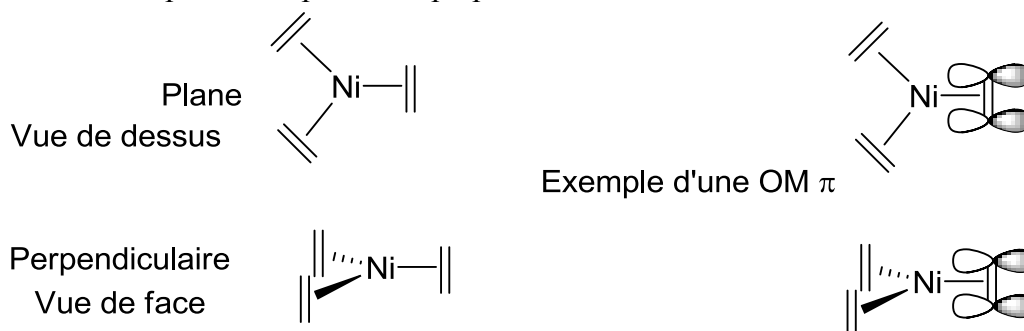
$$F_{hkl} = \sum_{j \in \text{atomes}} f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

- 1) Résolution de structure
  - a) Pourquoi cherche-t-on à déterminer le facteur de structure ? (Autrement dit, quelles informations peut-on obtenir à partir du facteur de structure ?).
  - b) Pourquoi est-il difficile de déterminer ce facteur expérimentalement ?
  - c) Citer une méthode permettant d'estimer le facteur de structure d'un diffractogramme expérimental.
- 2) Analyse d'un diffractogramme expérimental
  - a) Donner l'expression du facteur de structure pour un réseau cubique simple pour un motif mono-atomique. On notera  $f$  le facteur de diffusion atomique de l'atome constituant ce cristal.
  - b) Donner l'expression du facteur de structure pour un réseau cubique centré pour le même motif mono-atomique.
  - c) Montrer que, dans un réseau cubique centré, la présence d'un atome au centre de la maille induit l'extinction de certaines raies par rapport à un réseau cubique simple.

#### II. Orbitales moléculaires de complexes organométalliques [14 points]

On s'intéresse ici à des complexes organométalliques du Nickel(0) substitué par trois molécules d'éthylène  $C_2H_4$ . On cherche à prédire l'orientation la plus stable pour les molécules d'éthylène. Pour l'éthylène, on ne considèrera que l'orbitale  $\pi$  liante et l'orbitale  $\pi^*$  antiliante.

Deux géométries sont possibles 'plane' et 'perpendiculaire' :



1. a) Justifier que les deux géométries soient de symétrie  $D_{3h}$ . On notera que les molécules d'éthylène sont orientées de façon à ce que leurs OM  $\pi$  et  $\pi^*$  soient dirigées vers le Nickel ; comme indiqué sur le schéma précédent.
- b) De quelles représentations irréductibles (RI) les orbitales atomiques (OA) d du Nickel sont-elles bases en  $D_{3h}$  ? (dont la table de caractères est fournie ci-dessous)

$D_{3h}$	$E$	$2C_3(z)$	$3C_2$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

2. On considère la géométrie plane.
  - a) Établir la représentation  $\Gamma_{3\pi}$  associée aux trois orbitales  $\pi$  du fragment  $(C_2H_4)_3$  dans la géométrie plane. Réduire  $\Gamma_{3\pi}$ . On ne demande pas la forme des orbitales.
  - b) Établir la représentation  $\Gamma_{3\pi^*}$  associée aux trois orbitales  $\pi^*$  du fragment  $(C_2H_4)_3$  dans la géométrie plane. Réduire  $\Gamma_{3\pi^*}$ . On ne demande pas la forme des orbitales.
  - c) Construire le diagramme d'interaction entre les orbitales d du Nickel et les orbitales du fragment  $(C_2H_4)_3$  dans la géométrie plane. On ne demande pas la forme des orbitales moléculaires (OM), juste l'ordre énergétique des niveaux. On précise que l'orbitale la plus haute occupée n'est pas de symétrie  $A'_1$ . On rappelle de plus que dans une interaction à trois orbitales, l'OM du milieu (intermédiaire en énergie) est quasi-non liante.
3. On considère la géométrie perpendiculaire.
  - a) Établir la représentation  $\Gamma'_{3\pi}$  associée aux trois orbitales  $\pi$  du fragment  $(C_2H_4)_3$  dans la géométrie perpendiculaire. Réduire  $\Gamma'_{3\pi}$ .
  - b) Établir la représentation  $\Gamma'_{3\pi^*}$  associée aux trois orbitales  $\pi^*$  du fragment  $(C_2H_4)_3$  dans la géométrie perpendiculaire. Réduire  $\Gamma'_{3\pi^*}$ .
  - d) Construire le diagramme d'interaction entre les orbitales d du Nickel et les orbitales du fragment  $(C_2H_4)_3$  dans la géométrie perpendiculaire. On ne demande pas la forme des orbitales moléculaires (OM), juste l'ordre énergétique des niveaux. On précise que l'orbitale la plus haute occupée n'est pas de symétrie  $A'_1$ .
4. En analysant la position énergétique de l'orbitale la plus haute occupée, indiquez quelle est la géométrie la plus stable. On précise que la configuration électronique de valence du Nickel est  $4s^2 3d^8$ .