Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des sciences de la matière

Concours d'accès au doctorat LMD "Chimie"

Option : Chimie des Matériaux, Chimie inorganique et Chimie Pharmaceutique

Épreuve : Théorie des groupes

L'usage de la calculatrice est autorisé

EXO ❶ (03 pts)

1. Énoncer et démontrer le théorème permettant de déterminer le réciproque du produit de deux ou plusieurs éléments dans un groupe.

2. Déterminer la condition pour laquelle chaque élément d'un groupe forme une classe.

EXO ❷ (03 pts)

Calculer le produit de symétrie et donner la matrice correspondante dans ce qui suit :

1. $C_2(//z) \cdot i \cdot \sigma(xy) \cdot \sigma(xz) = ?$

2. $C_2(//y) \cdot C_2^{-1}(//x) \cdot \sigma(xy) = ?$

3. $C_2(//x) \cdot \sigma(yz) \cdot S_6^3 \cdot C_2(//z) = ?$

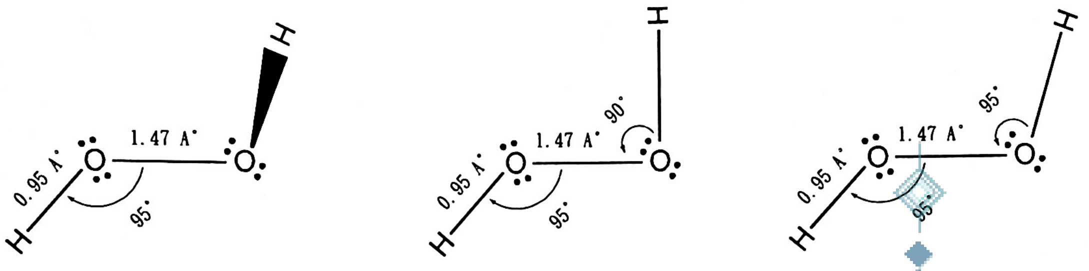
EXO ❸ (14 pts)

Considérons trois représentations spatiales de la molécule H_2O_2, illustrées ci-dessous :

1. Déterminer les éléments de symétrie de chaque représentation spatiale de la molécule. En déduire le groupe ponctuel de symétrie (GPS) correspondant. $\underbrace{1+1+1,5}_{3,5}$

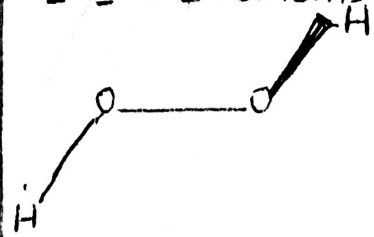
2. Établir les tables de caractères correspondant à chaque GPS. Identifier les bases pour les différentes représentations et nommer les représentations irréductibles associées aux symboles de *Mulliken* dans chaque cas. $\frac{2,5 \times 3}{7,5.}$

3. Écrire, pour chaque représentation spatiale, la représentation réductible en fonction des représentations irréductibles. Donner les valeurs des coefficients de contribution dans chaque cas. 3

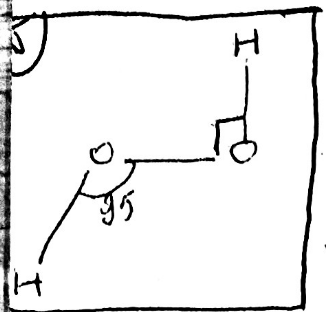


Exercice 3 : 14 points

1 _ Eléments de symétrie et G.P.S.

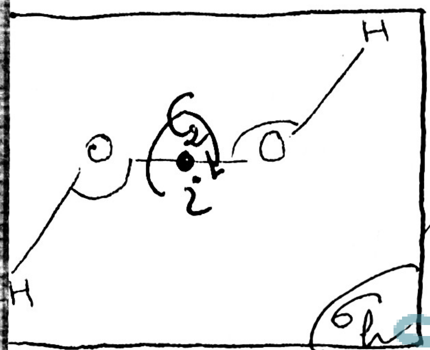


- Molécule non plane de trés basse symetrie
- 1 seul élement $\rightarrow C_1 \equiv E$
- G.P.S : $C_1 = \{E\}$. 1



- Un élement de symétrie : Plan de la molécule
- G.P.S : $C_s = \{E, \sigma\}$ 1

σ_V σ_h



- Elements : $C_1 \equiv E$, $C_2(z)$, $\sigma(xy)$, i
- G.P.S : $C_{2h} = \{E, C_{2(z)}, \sigma(xy), i\}$ 1

σ_h 1,5

2 _ Tables de Caractères :

- G.P.S : $C_1 = \{E\} \Rightarrow$ Aucun changement dans la base de coordonnées cartesiennes et internes.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \text{Trace de la matrice } \chi(E) = 3.$$

$$\left.\begin{array}{l} E.\vec{T_x} = \vec{T_x} \;;\; E.\vec{T_y} = \vec{T_y} \;,\; E.\vec{T_z} = \vec{T_z} \\ E.\vec{R_x} = \vec{R_x} \;;\; E.\vec{R_y} = \vec{R_y} \;;\; E.\vec{R_z} = \vec{R_z} \end{array}\right\}$$ On a donc une seule base irreductible

de Caractère de la représentation = 1 $\Rightarrow$ Nom : A

C_1	E	Bases
A	1	$T_x, T_y, T_z, R_x, R_y, R_z$
Γ_c	3	$(x\ y\ z)$

1,5

. G.P.S : $C_s = \{E, \sigma\}$ Par Convention dans ce groupe special Le plan est pris dans la direction (xy)

C_s	E	σ	Bases
A'	1	1	$\vec{T}_x, \vec{T}_y, \vec{R}_z$
A''	1	-1	$\vec{T}_z, \vec{R}_x, \vec{R}_y$
Γ_c	3	1	(xyz)

2,5

. G.P.S. $C_{2h} = \{E, C_2(z), \sigma_h(xy), i\}$

C_{2h}	E	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	i	Bases
A_g	1	1	1	1	$\vec{R}_z$
A_u	1	1	-1	-1	$\vec{T}_z$
B_g	1	-1	-1	1	$\vec{R}_x, \vec{R}_y$
B_u	1	-1	1	-1	$\vec{T}_x, \vec{T}_y$
Γ_c	3	-1	1	-3	(xyz)

3,5

3. Réduction de la representation Γ_c : $\Gamma_c = \sum_{i=1}^{m} a_i \Gamma_i$

$a_i = \frac{1}{h} \cdot \sum_R n \, \chi(R) \cdot \chi_i(R)$ ← Caractère de R dans la representation Γ_i

1

caractere de R dans la représentation Γ_c

nombre d'operations R dans le groupe

Ordre du groupe

• G.P.S: $C_1 \longrightarrow \Gamma_c = 3\Gamma_1 = 3A_1$ 0,1

• G.P.S: C_s : $a_1 = 2$; $a_2 = 1$ 0,1

$\Gamma_c = 2\Gamma_1 + \Gamma_2 = 2A' + A''$

• GPS : C_{2h} : $a_1 = 0$, $a_2 = 1$, $a_3 = 0$, $a_4 = 2$

$\Gamma_c = 0\Gamma_1 + 1\Gamma_2 + 0\Gamma_3 + 2\Gamma_4$

$\Gamma_c = A_u + 2B_u$ 1

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des sciences de la matière
Concours d'accès au doctorat LMD "Chimie"
Option : Chimie des Matériaux, Chimie inorganique et Chimie Pharmaceutique
Épreuve : Théorie des groupes

EXO ❶ (05 pts)

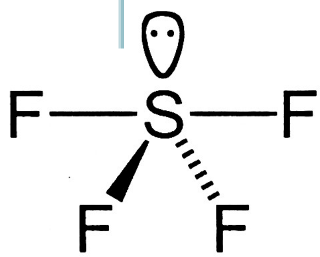
1. Donner l'ensemble des opérations de symétrie de chacun des groupes ponctuels non-axiaux.
2. Quel est le nombre minimal de classes existant dans un groupe abélien ?

EXO ❷ (08 pts)

1. Donner l'ensemble des opérations de symétrie et l'ordre du groupe de la molécule pyramidale : trichlorure de phosphore.
2. Quelle est l'opération inverse de la rotation principale ?
3. Identifier les différentes classes de symétrie associées à ce groupe et déduire le nombre de représentations irréductibles dans la base des coordonnées internes.
4. Quel est le nombre d'atomes qui demeurent fixes pour chaque opération de symétrie.
5. Donner le nombre de translations, de rotations et de modes de vibration dans cette molécule.

EXO ❸ (07 pts)

On se propose d'étudier la symétrie de la molécule : SF_4 :



1. Représenter tous les éléments de symétrie de la molécule.
2. Donner l'ensemble des opérations de symétrie et les opérations engendrées correspondantes. En déduire le groupe ponctuel de symétrie (GPS) et donner son ordre.
3. Établir la table de caractères du GPS de la molécule. Identifier les bases pour les différentes représentations et nommer les représentations irréductibles.
4. Écrire la représentation réductible en fonction des représentations irréductibles en donnant les valeurs des coefficients de contribution de chacunes d'elles.

1/1 Fin

Exercice n° 1 : 5 points.

1 _ Ensemble des opérations de symétrie des groupes non_axiaux :

On a 3 groupes non_axiaux : C_1 , C_s et C_i

- 0,5 $C_1 = \{E\}$ 0,5
- 0,5 $C_s = \{E, \sigma\}$ 0,5
- $C_i = \{E, i\}$ 0,5 0,5

2 _ Nombre minimal de classes dans un groupe abélien :

Sachant que dans un groupe abélien chaque élément est la transformée par similitude de lui même par rapport à n'importe quel élément du groupe ; chaque élément du groupe constitue alors une classe.

Par suite, le nombre minimal de classes serait égal au nombre total d'éléments dans le groupe :

_ Si le groupe est infini ⟹ Une infinité de classes 1

_ Si le groupe est fini ⟹ le nombre de classes est égal à l'ordre du groupe "h". 1

Exercice n° 2 : 08 points

1 - . PCl_3 appartient au groupe $C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_{v'}, \sigma_{v''}\}$ (1)

- Ordre du groupe : $h = 6$ (0,5) ($C_{3v} = \{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$).

2 - La rotation principale : $C_3 \Rightarrow$ l'opération inverse C_3^{-1}

C_3^{-1} correspond à une rotation de $\underbrace{-\frac{2\pi}{3} \equiv \frac{4\pi}{3}}_{(0,5)}$

Donc l'op. inverse $\underline{C_3^{-1} \equiv C_3^2}$ (0,5)

3 - Classes de symétries : Il existe 3 classes dans C_{3v}

$\{E\}$ (0,5) ; $\{C_3, C_3^2\}$ (0,5) et $\{\sigma_v, \sigma_{v'}, \sigma_{v''}\}$ (0,5)

Théorème : " Le nombre de représentations irréductibles est égal au nombre de classes dans un groupe "

Par suite : On a $\underline{3 \text{ représentations}}$ irreductibles dans C_{3v} (0,5)

4 - Nombre d'atomes fixes pour chaque opération :

- Identité $(\underline{E}) \to \underline{4}$ atomes (0,5)
- Rotation $(\underline{C_3}) \to \underline{1}$ atome (0,5)
- Reflexion $(\underline{\sigma_v}) \to \underline{2}$ atomes (0,5)

5 - La molécule PCl_3 n'est pas lineaire et chacun de ses atomes possède 3 degrés de libertés on a donc :

- $\underline{3}$ translations (0,5)
- $\underline{3}$ Rotations (0,5)
- $(3n - 6)$ modes de vibrations (n : nombre d'atomes)

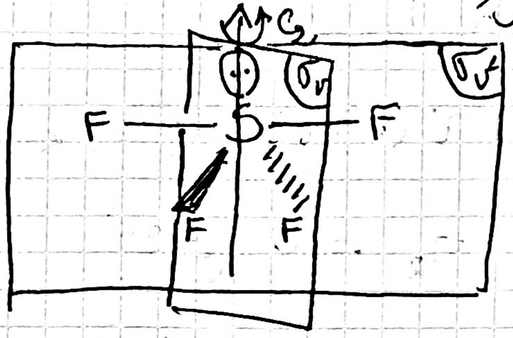
On a : $n = 4$ atomes dans PCl_3

$\Rightarrow 3n - 6 = 12 - 6 = \underline{6}$ modes de Vibrations.

(1)

Exercice n° 3 : 7 points

1 - Représentation des élements de symétrie



(1)

Un axe C_2

2 plans Verticaux

σ_v , $\sigma_{v'}$

2 - Opérations de symétrie et opérations engendrées :

- Op. de symetrie : $\{E, C_2(z), \sigma_v(xz), \sigma_{v'}(yz)\}$ ← 0,5

- Opérations engendrées :

  - C_2 engendre : C_2^1 ; $C_2^2 = E$ ← 0,25
  - σ_v et $\sigma_{v'}$ engendrent : σ_v et $\sigma_v^2 = E$ ← 0,25

- Groupe de Symétrie : C_{2v} (0,25) d'ordre $h = 4$ ← 0,25

3 - Table de caractères de C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Représentations irreductibles	
$\vec{T_z}$	+1	+1	+1	+1	A_1	← 0,5
$\vec{R_z}$	+1	1	-1	-1	A_2	← 0,5
$(\vec{T_x}, \vec{R_y})$	+1	-1	+1	-1	B_1	← 0,5
$(\vec{T_y}, \vec{R_x})$	+1	-1	-1	+1	B_2	← 0,5
(x, y, z)	+3	-1	+1	+1	Γ_C	← 0,5

4- Réduction de la représentation Γ_c :

$$\Gamma_c = \sum_{i=1}^{m} a_i \Gamma_i$$

$$a_i = \frac{1}{h} \cdot \sum_{R} n \cdot \chi(R) \cdot \chi_i(R) \leftarrow 0,5$$

$a_1 = 1$ 0,25 , $a_2 = 0$ 0,25

$a_3 = 1$ 0,25 ; $a_4 = 1$ 0,25

$\Gamma_c = A_1 + B_1 + B_2$ 0,5