Outils mathématiques pour la chimie

(GLMA307 – Année universitaire 2012–2013)

Feuille de TD 5 : Groupes.

Notion de groupe

Exercice 1

Soit G un groupe dans lequel tout élément x vérifie $x^2 = e$. Montrer que G est commutatif. *Indication :* il faut montrer que deux éléments quelconques x et y commutent. On pourra utiliser l'hypothèse pour x, pour y, mais aussi pour leur produit xy.

Exercice 2

Le groupe S_3 des permutations des entiers de 1 à 3 compte $3! = 6$ éléments que l'on peut décrire ainsi :
$e = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$, $\tau_{1,2} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}$, $\tau_{1,3} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$, $\tau_{2,3} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}$, $c = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$, $c' = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$.
Dans chaque tableau, un nombre de la seconde ligne donne l'image par la permutation du nombre situé juste au-dessus. Pour calculer un produit $\sigma_1\sigma_2$, on applique d'abord la permutation σ_2, puis la permutation σ_1 (comme pour des fonctions). Par exemple $\tau_{1,2}\tau_{1,3} = c'$. Donner la table de multiplication complète de ce groupe.

Exercice 3

1) On considère les matrices $A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ et $B = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$. Calculer A^{-1} et B^{-1}.
2) Calculer le produit AB puis calculer son inverse. Calculer BA. Le groupe $\mathrm{GL}_2(\mathbb{R})$ est-il commutatif ?
3) Vérifier que $B^{-1}A^{-1}$ est égal à $(AB)^{-1}$. Aurait-on pu le voir sans calculer $(AB)^{-1}$?
4) Plus généralement, dans un groupe G, montrer que l'inverse de ab est $b^{-1}a^{-1}$.

Quelques groupes ponctuels

Exercice 4

1) Faire la liste des éléments du groupe des isométries de la molécule de phosphine PH_3 (on notera C_3 l'une des rotations, et σ_1, σ_2, σ_3 les symétries).
2) Numéroter les atomes d'hydrogène, puis dessiner l'effet de chaque isométrie sur la molécule.
3) Dresser la table de multiplication du groupe $\mathrm{Isom}(PH_3)$.
4) Expliciter un isomorphisme entre le groupe $\mathrm{Isom}(PH_3)$ et le groupe des permutations de trois lettres décrit à l'exercice 3.
5) Utiliser la table de multiplication pour calculer les produits

- $P_1 = (C_3.\sigma_1).\sigma_2$,
- $P_2 = C_3.(\sigma_1.\sigma_2)$,
- $P_3 = \sigma_1.\sigma_2.C_3$,
- $P_4 = \sigma_1\sigma_3\sigma_2C_3^2\sigma_1^{-1}\sigma_2^{-1}C_3^{-1}\sigma_3$.

Exercice 5

Faire la liste de toutes les isométries de la molécule PCl_5. Calculer l'ordre de chaque élément dans le groupe $\mathrm{Isom}(PCl_5)$.

> *Remarque : Pour cet exercice et pour tous les exercices de ce type, on pourra commencer par déterminer toutes les rotations (c'est-à-dire toutes les isométries* directes*) puis utiliser le fait que s'il y a des isométries indirectes, il doit y en avoir autant que d'isométries directes (en comptant l'identité). Cette remarque permet donc de savoir* a priori *combien d'éléments on doit trouver, sous réserve que l'on ne se soit pas trompé pour les rotations.*

Exercice 6

Faire la liste de toutes les isométries de la molécule CH_4. Donner l'ordre de chaque élément. (Le groupe $\mathrm{Isom}(CH_4)$ se note T_d en chimie, en référence au *tétraèdre*.) Même question pour le (E)-1,2-dibromoéthane.

Exercice 7

1) Dessiner le complexe $Co(en)_3^{3+}$ (chlorure de tri-(éthylènediamine)cobalt(III)).
2) Faire la liste de toutes les isométries qui le préservent, puis donner la table de multiplication de son groupe d'isométries.
3) Montrer que les groupes $C_{3v} = \mathrm{Isom}(NH_3)$ et $D_3 = \mathrm{Isom}(Co(en)_3^{3+})$ sont isomorphes.
4) Pourtant, ces groupes portent des noms différents en chimie, à savoir C_{3v} et D_3. Comparer les tables de caractères de ces deux groupes et relever les différences.

Exercice 8

1) Dessiner la structure de l'ion $AuBr_4^-$. Dessiner tous les axes de rotation et tous les plans de réflexion (vous devez trouver cinq axes de rotation et cinq plans de réflexion).
2) Donner le nombre de rotations. En déduire (*a priori*) le nombre total d'éléments du groupe $\mathrm{Isom}(AuBr_4^-)$.
3) Outre les cinq réflexions déjà identifiées, quelles sont les autres isométries indirectes. Décrire géométriquement chacune des isométries ainsi obtenues, en donnant le type de l'isométrie (rotation, inversion, etc...) et les éléments qui permettent de la décrire complètement (l'angle et l'axe si c'est une rotation, le plan si c'est une symétrie, etc...).
4) Remplir au moins 50 cases de la table de multiplication.

Exercice 9

En pratique, les chimistes ne s'amusent pas à calculer la table de multiplication du groupe à chaque fois. Ce sont un peu toujours les mêmes groupes que l'on rencontre, ils ont été étudiés de manière exhaustive et de nombreux ouvrages de chimie rassemblent (souvent dans des tableaux en annexe) les informations essentielles à leur sujet, par exemple les « tables de caractères » que nous verrons au prochain chapitre. L'essentiel est alors de savoir identifier rapidement, parmi la liste des groupes classiques, le groupe ponctuel d'une molécule donnée. On utilise pour cela le « Tableau de recherche systématique d'un groupe de symétrie » (voir photocopie annexe).
En utilisant ce tableau, déterminez les groupes ponctuels des molécules suivantes : H_2O, PH_3, SO_2, HCl, $AuBr_4^-$, $CoCl_6^{3-}$, benzène, méthylbenzène, trichlorométhane, NO_3^-, SO_4^{2-}, Be_2H_6, glycine, $H - C \equiv C - H$.

Classes de conjugaison

Exercice 10

Montrer que dans un groupe commutatif, les classes de conjugaison sont réduites à un élément. Si n est le cardinal du groupe, combien y a-t-il de classes de conjugaison ?

Exercice 11

Combien y a-t-il de classes de conjugaison dans le groupe d'isométries de la molécule d'eau ?

Exercice 12

Dans le groupe S_3 (*cf.* exercice 2), montrer que les éléments $\tau_{1,2}$, $\tau_{1,3}$ et $\tau_{2,3}$ sont conjugués. Les éléments c et c' sont-ils conjugués ? Montrer que c et $\tau_{1,2}$ ne sont pas conjugués. Combien y a-t-il de classes de conjugaison ?

Exercice 13

1) Donner tous les éléments du groupe d'isométrie de la molécule PF_5 (structure de bipyramide à base triangulaire). En particulier, identifier un axe de rotation impropre. On note S_3 la rotation impropre ainsi identifiée.
2) Numéroter les atomes de fluor, puis dessiner l'effet de la rotation impropre S_3 sur la molécule. Dessiner ensuite l'effet des différentes puissances de S_3, S_3^2, S_3^3, S_3^4, S_3^5. Que vaut S_3^6 ?
3) Le groupe $\mathrm{Isom}(PF_5)$ est-il commutatif ?
4) Calculer l'ordre de chaque élément du groupe.
5) Regrouper les éléments en classes de conjugaison.

-Tableau de recherche systématique d'un groupe de symétrie-