

SIDNEY KETTLE

# Symétrie et structure : théorie des groupes en chimie



Enseignement  
de la  
Chimie

MASSON 

# Table des matières

Préface de la première édition anglaise	xi
Préface de la deuxième édition anglaise	xiii
<b>1 Des théories qui s'affrontent</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction	1
1.2 La molécule d'ammoniac	1
Notes et références	8
<b>2 La symétrie de la molécule d'eau</b>	<b>10</b>
2.1 Opérations de symétrie et éléments de symétrie	10
2.2 Facteurs de multiplication associés aux opérations de symétrie	17
2.3 Tables de multiplication de groupe	25
2.4 Tables de caractères	28
2.5 Résumé	32
<b>3 La structure électronique de la molécule d'eau</b>	<b>33</b>
3.1 Les propriétés d'orthonormalité des représentations irréductibles	33
3.2 Les propriétés de transformation des orbitales atomiques de la molécule d'eau	35
3.3 Représentation réductible	38
3.4 Combinaisons adaptées à la symétrie	41
3.5 Les interactions liantes dans H <sub>2</sub> O et leur dépendance angulaire	43
3.6 Le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de H <sub>2</sub> O	50
3.7 Comparaison avec l'expérience	52
3.8 Le diagramme de Walsh pour des molécules triatomiques dihydrogénées	53
3.9 Modèles simples de la liaison chimique de H <sub>2</sub> O	55
3.10 Rapprochement entre les modèles simplifiés et de symétrie	57
3.11 Résumé	59
Références	59
<b>4 Table de caractères <math>D_{2h}</math> et structure électronique de l'éthène et du diborane</b>	<b>60</b>
4.1 Symétrie de la molécule d'éthène	60
4.2 Tables de caractères et de multiplication de $D_{2h}$	63
4.3 Produits directs de groupes	65
4.4 Symétrie des orbitales atomiques des atomes de carbone de l'éthène	67
4.5 Symétrie des orbitales 1s des hydrogènes de l'éthène	73
4.6 La méthode de l'opérateur de projection	75

4.7	Liaisons de la molécule d'éthène	77
4.8	Liaisons de la molécule de diborane	81
4.9	Comparaison avec d'autres modèles	85
4.10	Résumé	88
	Références	88
<b>5</b>	<b>La structure électronique du pentafluorure de brome <math>\text{BrF}_5</math></b>	89
5.1	Opérations de symétrie du groupe $C_{4v}$	91
5.2	Problèmes rencontrés avec le groupe $C_{4v}$	93
5.3	Relations d'orthonormalité	95
5.4	Construction de la table de caractères $C_{4v}$ en utilisant les théorèmes d'orthonormalité	98
5.5	La liaison chimique de la molécule $\text{BrF}_5$	103
5.6	Résumé	112
	Références	112
<b>6</b>	<b>La structure électronique de la molécule d'ammoniac</b>	113
6.1	La symétrie de la molécule d'ammoniac	113
6.2	La liaison chimique de la molécule d'ammoniac	118
6.3	Résumé	125
	Références	125
<b>7</b>	<b>Structures électroniques de quelques molécules cubiques</b>	126
7.1	Les opérations de symétrie de l'octaèdre	127
7.2	Liaison chimique de la molécule $\text{SF}_6$	136
7.3	Complexes octaédriques de métaux de transition	149
7.4	Liaison chimique des molécules tétraédriques	157
7.5	Détermination du groupe ponctuel d'une molécule	160
7.6	Résumé	164
<b>8</b>	<b>Groupes et sous-groupes</b>	165
8.1	Sous-groupes invariants et non invariants	165
8.2	Tables de corrélation	170
8.3	Résumé	175
<b>9</b>	<b>Vibrations moléculaires</b>	176
9.1	Modes normaux	176
9.2	Coordonnées de symétrie	178
9.3	La méthode de la molécule entière	183
9.4	Les vibrations des molécules vibrantes	186
9.5	Résumé	189
<b>10</b>	<b>Produits directs</b>	190
10.1	La symétrie des produits de fonctions	190
10.2	Termes et configurations	194
10.3	Produit direct et intégrales de mécanique quantique	198

10.4 Règles de sélection spectroscopiques	204
10.5 Résumé	210
Références	210
<b>11 Systèmes d'électrons <math>\pi</math></b>	211
11.1 Cyclobutadiène carré et groupe ponctuel $C_4$	211
11.2 Activité optique	215
11.3 Travailler avec des caractères complexes	216
11.4 Les orbitales $\pi$ du cyclobutadiène	217
11.5 Les énergies des orbitales $\pi$ du cyclobutadiène dans l'approximation de Hückel	219
11.6 Symétrie et réactions chimiques	224
11.7 Résumé	228
<b>12 Groupes d'espace</b>	229
12.1 Les systèmes cristallins	229
12.2 Les réseaux de Bravais	237
12.3 Les 32 groupes ponctuels cristallographiques	244
12.4 Les groupes d'espace symorphiques	247
12.5 Les groupes d'espace non symorphiques	253
12.6 Relations non symorphiques du groupe ponctuel $D_2$	256
12.7 Le groupe d'espace $P2_1/c$ ( $C_2^5$ )	265
12.8 Mailles élémentaires	267
12.9 Mailles élémentaires de Wigner-Seitz	269
12.10 Résumé	272
<b>13 Etudes spectroscopiques de cristaux</b>	273
13.1 Invariance translationnelle	273
13.2 Les modèles du groupe quotient et du groupe de la maille élémentaire	275
13.3 Exemples d'utilisation des modèles du groupe quotient et de la maille élémentaire	278
13.4 Résumé	287
<b>A1 Classes et groupes : définitions et exemples</b>	288
A1.1 Groupes	288
A1.2 Exemples de groupes	290
A1.3 Les classes d'un groupe	292
A1.4 Algèbre de classe	295
<b>A2 Bases mathématiques de la théorie des groupes</b>	297
A2.1 Algèbre matricielle et opérations de symétrie	297
A2.2 Produits directs	305
A2.3 Les relations d'orthonormalité	309
A2.4 Réduction de représentations réductibles	317

<b>A3 Tables de caractères des groupes ponctuels les plus importants</b>	323
A3.1 Les groupes icosaédraux	324
A3.2 Les groupes cubiques	326
A3.3 Les groupes $D_{nh}$	329
A3.4 Les groupes $D_{nd}$	334
A3.5 Les groupes $D_n$	339
A3.6 Les groupes $C_{nv}$	344
A3.7 Les groupes $C_{nh}$	347
A3.8 Les groupes $C_n$	348
A3.9 Les groupes $S_n$ (avec $n$ pair) ( $C_1$ y compris)	350
A3.10 Le groupe $C_s$ et le groupe trivial $C_1$	351
A3.11 Les groupes des rotations infinitésimales (linéaires) $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$	352
<b>A4 Les orbitales de symétrie <math>\pi</math> des fluors de <math>SF_6</math></b>	354
Orbitales du groupe des ligands des ions complexes	360
Références	366
<b>A5 Les groupes ponctuels <math>C_{\infty v}</math> et <math>D_{\infty h}</math></b>	367
Références	371
<b>A6 Equivalences entre les notations de Hermann-Mauguin (H-M) et de Schönflies (S)</b>	372
<b>Lectures complémentaires</b>	374
<b>Index</b>	376