

ivités

Thème n°1

Notions de symétrie moléculaire, Opérations et éléments de symétrie, groupes ponctuels de symétrie

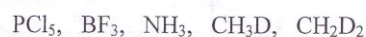
Exercice 1 : la molécule H₂O

Représenter la molécule dans la théorie VSEPR.

- 1) Définir les éléments de symétrie et les opérations de symétrie associées et les déterminer dans cette molécule.
- 2) Dessiner les transformations subies par une molécule d'eau (numéroter les atomes d'hydrogène) lorsque l'on applique les opérations de symétrie.
- 3) Donner le groupe ponctuel de symétrie de cette molécule (en s'aidant de l'arbre de décision donné page 25).

Exercice 2 : Notions fondamentales en symétrie ponctuelle, étude de quelques molécules

- 1) Après avoir rappelé les formalismes Lewis et VSEPR, établir la liste complète des *éléments de symétrie* présents dans les molécules suivantes (que l'on représentera) dans leurs géométries d'équilibre. On précisera la nature propre ou impropre de chaque élément de symétrie. Indiquer pour chacune le groupe ponctuel de symétrie auquel elles appartiennent.



- 2) En utilisant des schémas clairs, illustrez comment un point de coordonnées (x,y,z), dans un repère orthogonal, est transformé par les opérations de symétrie suivantes :



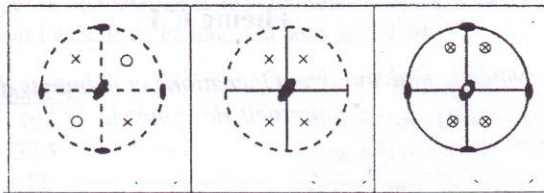
- 3) Qu'est-ce que l'ordre d'un groupe de ponctuel de symétrie ? Retrouvez le nom et l'ordre, g, du GPS associé à une maille quadratique ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). On utilisera la méthode de Weigel dans un premier temps puis on énumérera toutes les Opérations de symétrie de ce groupe ponctuel.

- 4) Pour les 4 GPS orthorhombiques dont les projections stéréographiques sont données ci-dessous, indiquez clairement tous les éléments de symétrie et proposez un nom (Hermann-Mauguin et Schönflies)

ite
la

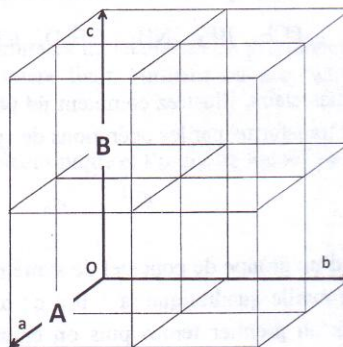
ir

e
a



5) Soit les points A et B situés dans un cube présentant plusieurs opérations de symétrie décrites ci-dessous.

- Un axe hélicoïdal de rotation, 4_2 , parallèle à $[001]$ et passant au milieu d'une face (a,b) ($n=1$)
- Un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à $[010]$ et passant au milieu d'une face (a,c) ($n=2$)
- Un plan de glissement n perpendiculaire à $[001]$ à la cote $z = 0.5$ ($n=3$)
- Un axe de rotation 3 passant par l'origine et dans la direction $[111]$ ($n=4$)
- Un miroir m perpendiculaire à $[100]$ à la cote $x = 0.5$ ($n=5$)



5a) Donnez les coordonnées des points A et B

5b) Représentez les 5 éléments de symétrie sur ce cube

5c) Placez et donnez les coordonnées des 5 nouveaux points A_n et des 5 nouveaux points B_n

Exercice 3 : la molécule CH_4 ou l'ion NH_4^+ (à traiter éventuellement en fonction des exemples présentés en cours)

- 1) Représenter la molécule dans la théorie VSEPR.
- 2) Déterminer les éléments *propres* de symétrie et les opérations de symétrie associées dans cette molécule.
- 3) Définir les éléments *impropres* de symétrie et les opérations de symétrie associées dans cette molécule.
- 4) Donner le Groupe Ponctuel de Symétrie de cette molécule (en s'aidant de l'arbre de décision donné page 25).

Exercice 4 : la molécule SF_6 (à traiter éventuellement en fonction des exemples présentés en cours)

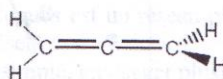
- 1) Représenter la molécule dans la théorie VSEPR.
- 2) Déterminer les éléments de symétrie de cette molécule et établir la liste de toutes les opérations de symétrie de la molécule.
- 3) Donner le groupe ponctuel de symétrie (en s'aidant de l'arbre de décision donné page 25).

Exercice 5 : Allène, benzène, H_2O_2 , AuCl_4^- (facultatif)

1°- Allène

La molécule d'allène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ présente deux doubles liaisons sur un même atome. Elle est la plus simple des molécules appelées cumulènes.

On considère la géométrie de cette molécule pour laquelle les deux groupes CH_2 sont perpendiculaires.



Indiquer les éléments de symétrie de cette molécule et donner le groupe ponctuel de symétrie auquel elle appartient.

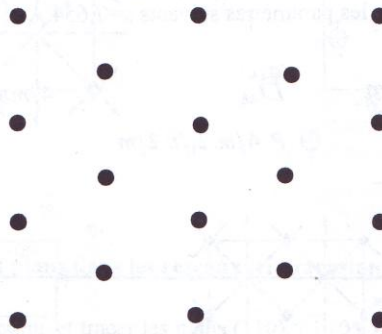
2°- Benzène, H_2O_2 , AuCl_4^-

Pour les molécules **Benzène**, **H_2O_2** , et l'ion **AuCl_4^-** , indiquer les éléments de symétrie et donner le groupe ponctuel de symétrie auquel elle (il) appartient.

Exercice 1 : Répartition de points identiques – Réseaux plans**1) Exemple 1**

Dans la figure périodique ci-dessous représentant une répartition de points, déterminer le mode de réseau et représenter sur la figure la maille correspondante à l'aide de couples de vecteurs que l'on précisera :

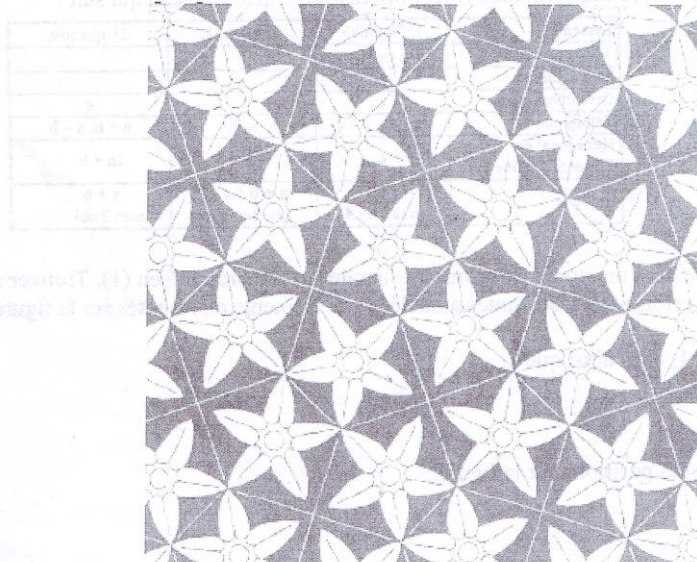
- dans le cas d'une maille simple, envisager plusieurs cas.
- dans le cas d'une maille multiple, envisager plusieurs cas.
- Existe-t-il une maille simple de forme rectangulaire ?

**2) Exemple 2**

Dans la figure périodique ci-contre, choisir un point et repérer ses points homologues (ayant tous le même environnement).

Cette répartition de points homologues est un réseau plan que l'on peut décrire à l'aide de couples de vecteurs que l'on précisera :

- Dans le cas d'une maille simple, envisager plusieurs cas.
- Dans le cas d'une maille multiple, envisager plusieurs cas.
- Existe-t-il une maille simple de forme rectangulaire ?



Exercice 2 : Symétrie du composé La_2MgNi_2

- 1) Trouver les éléments de symétrie et l'ordre du polyèdre correspondant au système cristallin quadratique.
- 2) Donner la projection stéréographique du groupe correspondant au système quadratique son nom dans les notations de Schönflies et d'Hermann-Mauguin.
- 3) Le composé La_2MgNi_2 est un intermétallique étudié dans le cadre du stockage de l'hydrogène. Il cristallise dans le type structural quadratique Mo_2FeB_2 (groupe d'espace n°127, $P4/mbm$) avec les paramètres suivants $a=7,654 \text{ \AA}$ et $c=3,926 \text{ \AA}$.

$P4/mbm$

D_{4h}^5

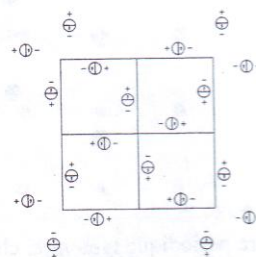
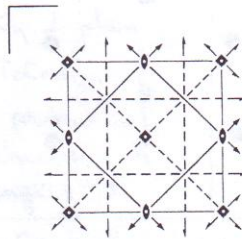
$4/mmm$

Tetragonal

No. 127

$P 4/m 2_1/b 2/m$

Patterson symmetry $P4/mmm$



3.1) A partir des copies des Tables Internationales de Cristallographie, expliquer en détail la notation $P4/mbm$ et expliquer les symboles des opérations de symétrie impliquées dans le groupe d'espace.

On rappelle l'ordre des symboles et leur orientation dans le tableau qui suit :

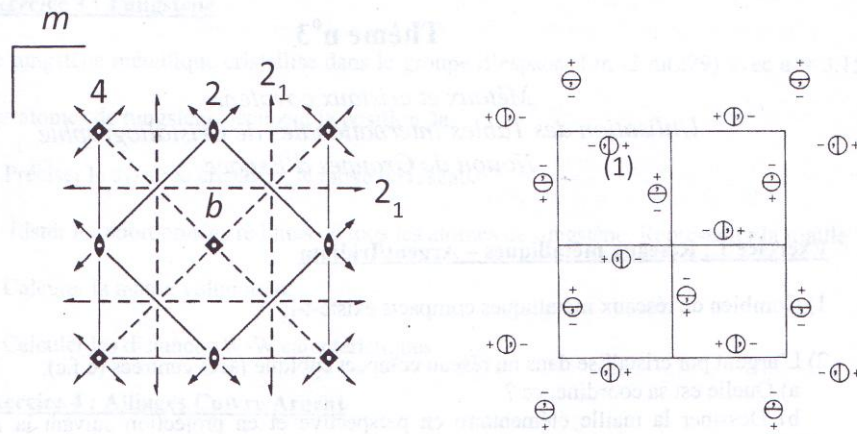
Systèmes	1 ^{er} symbole	2 ^e symbole	3 ^e symbole
Triclinique	1 ou $\bar{1}$		
Monoclinique	b		
Orthorhombique	a	b	c
Tétragonal	c	a, b	a + b, a - b
Hexagonal et Trigonal (maille P)	c	a, b	2a + b ...
Cubique	a ... axes 2 ou 4	a + b + c ... axes ternaires	a ± b ... axes 2 obliques

3.2) On considère un atome en position générale x,y,z représenté en (1). Trouver sa position après les transformations suivantes associées aux éléments représentés sur la figure qui suit :

- m,
- $4_1, 4_2$ et 4_3 ainsi que 2,
- 2_1 ,
- b.

Représenter ces positions sur la figure.

ystème
 tique
 e de
 pace



Exercice 3 : Directions et plans dans les réseaux tridimensionnels

- 1) Dessiner une maille cubique et tracer les plans (110), ($\bar{1}10$), (111), ($\bar{1}\bar{1}1$) et (112).
- 2) Dessiner une maille cubique et tracer directions [u v w] suivantes :
 $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 1]$ et $[0\ 2\ 0]$.

la
 e

Thème n°3

*Métaux et cristaux covalents
Utilisation des Tables Internationales de Cristallographie
Notion de Groupes d'Espace*

Exercice 1 : Réseaux métalliques – Argent/Iridium

- 1) Combien de réseaux métalliques compacts existe-t-il ?
- 2) L'argent pur cristallise dans un réseau compact cubique faces centrées (c.f.c).
 - a) Quelle est sa coordination ?
 - b) Dessiner la maille élémentaire en perspective et en projection suivant la direction [001].
 - c) Dessiner le plan réticulaire mettant en évidence les atomes tangents :
 - c1) en déduire la longueur de l'arête a de la maille
 - c2) quelle est la masse volumique de l'argent solide ?

Données :

Masse atomique : $M(\text{Ag}) : 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$, Rayon atomique : $r(\text{Ag}) : 0,144 \text{ nm}$

- 3) A température ambiante, l'iridium est le métal le plus dense, sa densité d est égale à 22,5 ($M_{\text{Ir}} = 192,22 \text{ g.mol}^{-1}$).
 - a) Déterminer, à 20°C, le rayon atomique de l'iridium sachant que celui-ci cristallise dans le réseau cubique à face centrées.
 - b) Calculer la compacité du cristal. Comparer cette compacité à celle du réseau cubique centré et à celle du réseau hexagonal compact. Conclure.

Exercice 2 : Variétés allotropiques du Fer

Le fer possède différentes variétés allotropiques à la pression atmosphérique. On s'intéresse ici à la transition entre le fer α (cubique centré, forme stable à température ambiante) et le fer γ (cubique faces centrées, stable à haute température). La transition entre les deux formes se fait à 910°C. On précise que le fer a un rayon de 126 pm dans la forme α et une masse molaire de 56 g.mol⁻¹.

- a) Calculer la masse volumique du fer α .
- b) L'étude par diffraction des rayons X indique que le paramètre de maille du fer γ vaut 365 pm. Quelle est la masse volumique du fer γ ?
- c) Quelle est l'évolution de la masse volumique avec la température ? Ce résultat est-il cohérent ? Quelles interactions particulières expliquent ce phénomène ?

Licence de Chimie, S3

Chimie inorganique 1

Exercice 3 : Tungstène

Le tungstène métallique cristallise dans le groupe d'espace $I m -3 m(229)$ avec $a = 3.1585 \text{ \AA}$.

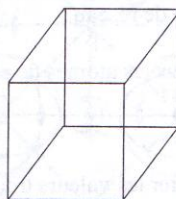
Les atomes de tungstène occupent la position $2a$.

- 1) Préciser le système cristallin, le mode de réseau.
- 2) Lister les coordonnées réduites de tous les atomes de tungstène. Représenter la maille.
- 3) Calculer la masse volumique.
- 4) Calculer les distances W-W caractéristiques.

Exercice 4 : Alliages Cuivre/Argent

Le cuivre et l'argent donnent à l'état solide des alliages de substitution.

- 1) Définir la condition pour avoir un alliage d'insertion ou un alliage de substitution
- 2) Déterminer la taille des sites tétraédriques et octaédriques du réseau c.f.c. de l'argent. Montrer que les alliages Cu-Ag ne peuvent pas être des alliages d'insertion.
- 3) Pour une composition particulière que l'on déterminera, le solide, peut présenter la structure ordonnée suivante : les atomes d'argent occupent les sommets et le centre des bases ; les atomes de cuivre occupent le centre des faces latérales du parallélépipède à base carrée. Placer les atomes dans la maille suivante :



- a) Déterminer les paramètres de la maille de l'alliage, sachant que les atomes sont tangents suivant les faces.
- b) Quelle est la masse volumique de l'alliage ?

Données :

Masses atomiques : $M(\text{Ag}) : 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Cu}) : 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Rayons atomiques : $r(\text{Ag}) : 0,144 \text{ nm}$; $r(\text{Cu}) : 0,128 \text{ nm}$

Exercice 5 : maille d'un empilement hexagonal compact - Magnésium

1) Description usuelle

- a) Représenter une maille d'un empilement hexagonal compact.
- b) Indiquer le nombre de nœuds par maille.
- c) Indiquer les coordonnées de chaque nœud.

2) Description à l'aide des Tables Internationales de Cristallographie.

Le magnésium cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (194) avec les paramètres de maille suivant : $a=3,2089$ et $c=5,2101$ Å. Les atomes de magnésium occupent la position $2c$.

- 1) Préciser le système cristallin, le mode de réseau.
- 2) Indiquer le nombre d'atomes par maille.
Lister les coordonnées réduites de tous les atomes de magnésium.
- 3) Représenter la maille.
- 4) Calculer les distances Mg-Mg caractéristiques.
- 5) Etablir le lien avec la description usuelle vue au paragraphe 1).

Exercice 6 : Carbone graphite/diamant

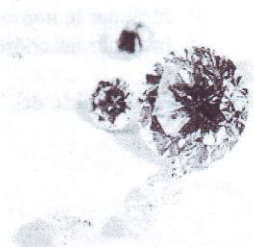
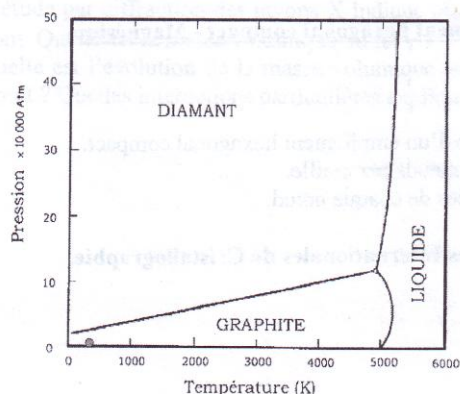
Les structures graphite et diamant constituent deux polymorphes du carbone.

Le diamant cristallise dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227) avec $a=3,5668$ Å.

Le graphite cristallise dans le groupe $P6_3/mmc$ (n° 194) avec $a=2,456$ Å et $c=6,696$ Å.

Pour les structures graphite et diamant :

- 1) Préciser le système cristallin, le mode de réseau.
- 2) Lister les coordonnées réduites de tous les atomes de carbone. Représenter la maille.
Structure diamant : C en 8a
Graphite : C₁ en 2b et C₂ en 2c
- 3) Calculer la masse volumique. Comparer les valeurs trouvées.
- 4) Donner la coordinence et l'état d'hybridation du carbone et faire apparaître les liaisons C-C dans la structure.
- 5) Calculer les distances C-C caractéristiques pour chacune des structures.
- 6) Montrer comment le recouvrement orbitalaire s'effectue. Conclure sur les propriétés de conduction de ces deux formes du carbone.



Bibliographie

- Chimie Inorganique, D. F. Shriver, P. W. Atkins (DeBoeck Université, 2001)
- Chimie Inorganique, A. Casalot, A. Durupthy (Hachette Supérieur, 1993)
- Chimie Inorganique, Huheey, Keiter, Keiter (DeBoeck Université, 1996)
- Inorganic Chemistry, K. F. Purcell, J. Kotz (Saunders golden sunburst series, 1987)
- La symétrie moléculaire (Introduction à la théorie des groupes et à ses applications à la chimie), D. S. Schonland (Gauthier-Villars, 1971)

Sites internet

Université du Maine, La Chimie par le Web, du DEUG SM à la Maîtrise de Chimie
<http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/>

Classification périodique
<http://www.webelements.com/>

Sommaire

<i>Thème n°0</i>	<i>Liaison ionique et liaison covalente</i>	<i>p 1</i>
<i>Thème n°1</i>	<i>Notions de symétrie moléculaire, groupes ponctuels de symétrie</i>	<i>p 3</i>
<i>Thème n°2</i>	<i>Notions de périodicité cristalline</i>	<i>p 6</i>
<i>Thème n°3</i>	<i>Métaux et cristaux covalents</i> <i>Utilisation des Tables Internationales de Cristallographie</i> <i>Notion de Groupes d'Espace</i>	<i>p 10</i>
<i>Thème n°4</i>	<i>Cristaux ioniques et iono-covalents</i>	<i>p 19</i>
<i>Documents supports</i>		<i>p 21</i>
<i>Examens</i>		<i>p 38</i>