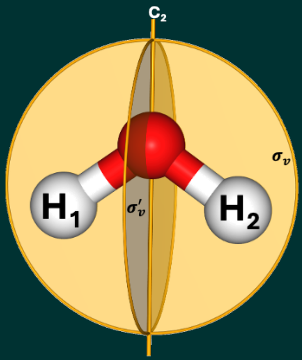


Symétrie moléculaire

Prof. Adlane SAYEDE

Université d'Artois

adlane.sayede@univ-artois.fr

16 mai 2025

ARChimEd
MolSym

Introduction à la Symétrie en Chimie

- La symétrie et la théorie mathématique qui la sous-tend jouent un rôle crucial en chimie, car elles permettent de résoudre de nombreux problèmes chimiques.
- Par exemple, elles facilitent la classification des structures moléculaires et cristallines, l'analyse de la liaison chimique, la prédiction des spectres vibrationnels, et la détermination de l'activité optique des composés.
- Nous allons explorer les principes fondamentaux de la symétrie moléculaire.

Définition de la Symétrie

Dictionnaire Larousse.

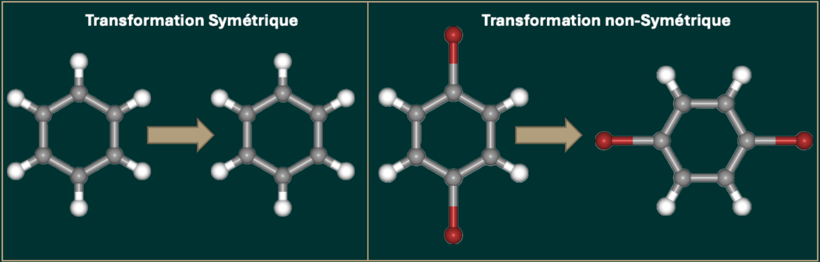
1. Correspondance de position de deux ou de plusieurs éléments par rapport à un point, à un plan médian.
2. Aspect harmonieux résultant de la disposition régulière, équilibrée des éléments d'un ensemble.
3. Répétition des organes ou des segments ou articles du corps par rapport à une ligne ou à un plan.
4. Transformation affine qui, à un point M, associe un point M', tel que le milieu de [MM'] est soit un point fixe (symétrie centrale), soit un point d'une droite ou d'un plan H1, (MM') étant alors parallèle à une droite ou à un plan H2 sécant avec H1.
5. Invariance d'une figure par une symétrie orthogonale.

Définition de la Symétrie

- Une définition usuelle est que la symétrie est l'autosimilarité d'un objet. Plus un objet possède de parties similaires, plus il est perçu comme symétrique.
- Prenons l'exemple d'un papillon : si ses deux ailes sont identiques, nous le considérons comme symétrique. Si, au contraire, l'aile gauche diffère significativement de l'aile droite, le papillon perd en symétrie.

Définition de la symétrie

- Un objet géométrique possède une symétrie si, après avoir subi une transformation, il reste indiscernable de sa forme initiale.



- On dit alors que l'objet est invariant sous certaines opérations s'il n'est pas modifié par ces transformations.

Opération et élément de symétrie

- Pour déterminer si un objet possède une symétrie, il est nécessaire de lui appliquer diverses transformations géométriques.
- Les opérations de symétrie se réalisent par rapport à ce que l'on nomme des éléments de symétrie.
- Un élément de symétrie peut être un point, une ligne ou un plan autour duquel ou duquel une transformation de symétrie est appliquée.

Opération et élément de symétrie

L'élément de symétrie est le point de référence ou la structure autour de laquelle l'opération de symétrie est effectuée. L'opération de symétrie est l'action ou la transformation qui laisse l'objet inchangé.

Quatre éléments de symétrie

1. Centre d'inversion.
2. Axe de rotation.
3. Plan de réflexion.
4. Rotation impropre.

Opération et élément de symétrie

Opérations de symétrie

1. Opération d'identité, noté (E).
2. Opération d'inversion par un centre d'inversion, noté (i).
3. Opération de rotation de $(\frac{2\pi}{n})$ autour d'un axe de symétrie d'ordre n, noté C_n.
4. Une réflexion dans un plan de symétrie, noté σ_h, σ_v ou σ_d.
5. Rotation impropre S_n (rotation –réflexion) ; rotation de $(\frac{2\pi}{n})$ suivi d'une réflexion dans un plan $\perp$ à l'axe de rotation.

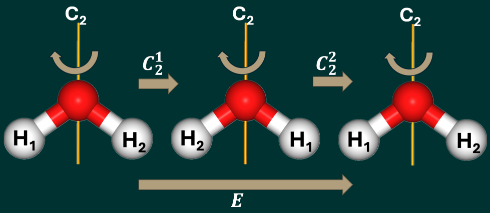
L'identité (E)

- L'identité indique que chaque objet est semblable à lui-même lorsque vous ne le déplacez en aucune façon. Elle est présente dans tout objet
- Elle peut être désignée par le symbole de Schoenflies, (E).
- Il s'agit d'une affirmation triviale, mais nécessaire pour compléter le cadre mathématique de la symétrie et de la théorie des groupes.

Axe de rotation propre (C_n)

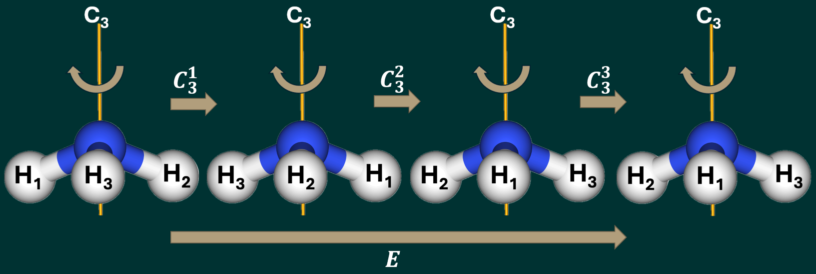
- Une rotation propre est une opération de rotation simple autour d'un axe. Elle est notée C_n^m, où n (=1,2,3,4 et 6) est le degré de rotation $(\frac{2\pi}{n})$ et m le nombre de fois que l'opération est effectuée.
- C_n^n correspond à l'opération d'identité E.
- $C_n^{n+1} = C_n^1$.
- C_1 correspond à l'opération d'identité E.

Axe de rotation propre (C_n)



- Par exemple, Une rotation C_2 représente une rotation de $\frac{2\pi}{2} = 180^\circ$ autour de l'axe C_2.
- C_2^1 représente une rotation de $1 \times \frac{2\pi}{2} = 180^\circ$, C_2^2 représente une rotation de $2 \times \frac{2\pi}{2} = 360^\circ = E$

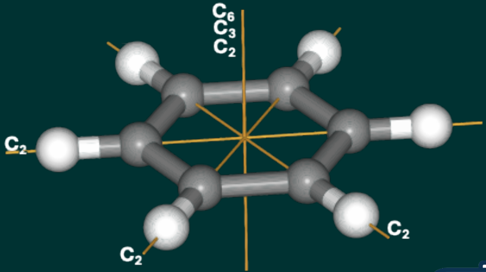
Axe de rotation propre (C_n)



- C_3^1 représente une rotation de $1 \times \frac{2\pi}{3} = 120°$, C_3^2 représente une rotation de $2 \times \frac{2\pi}{3} = 240°$, C_3^3 représente une rotation de $3 \times \frac{2\pi}{3} = 360° = E$

Axe de rotation propre (C_n)

- Si un objet possède plusieurs axes d'ordre n différent, celui qui a l'ordre le plus élevé est appelé axe principal et dirigé suivant l'axe Z.
- L'axe principale du benzène est l'axe C_6
- Il contient par définition un axe C_3 et C_2 qui sont coaxiaux à l'axe C_6 : $C_6^2 = C_3^1$ et $C_6^3 = C_2^1$

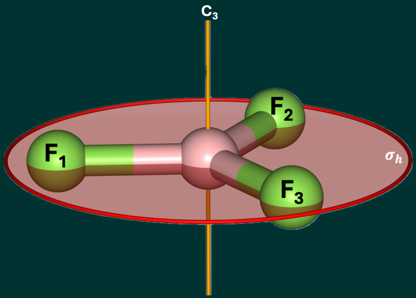


Plans de réflexion (σ)

- Un plan de réflexion, noté σ, est un élément de symétrie qui divise une molécule ou un objet en deux moitiés miroir.
- Un plan de réflexion horizontal (σ_h) est perpendiculaire à l'axe principal de la molécule.
- Un plan de réflexion vertical (σ_v) contient l'axe principal de la molécule.
- Un plan de réflexion diédral (σ_d) est le bissecteur d'un angle entre deux axes C_2.

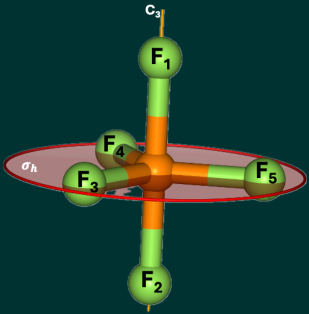
Plans de réflexion horizontal (σ_h)

- Un plan de réflexion horizontal est toujours perpendiculaire à l'axe principal.
- Pour la molécule Trifluorure de bore (BF_3), il existe un plan miroir horizontal perpendiculaire à l'axe principal C_3.



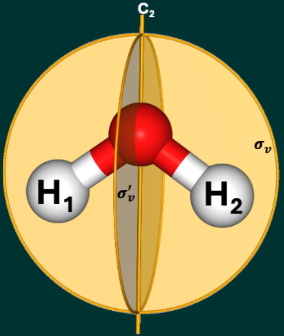
Plans de réflexion horizontal (σ_h)

- Un plan de réflexion horizontal est toujours perpendiculaire à l'axe principal.
- Pour la molécule Pentafluorure de phosphore (PF_5), il existe également un plan miroir horizontal perpendiculaire à l'axe principal C_3.



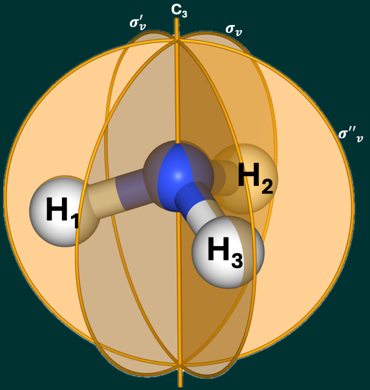
Plans de réflexion Vertical (σ_v)

- Un plan de réflexion vertical contient l'axe principal.
- La molécule d'eau possède deux plans verticaux , notés σ_v et σ_v'. Chacun d'eux contient l'axe principal C_2.



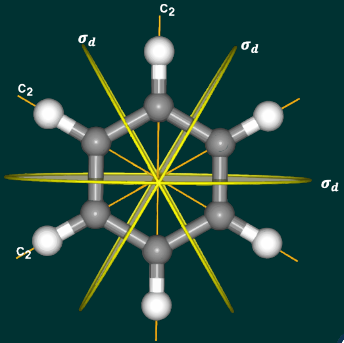
Plans de réflexion Vertical (σ_v)

- La molécule de NH_3 possède trois plans verticaux, notés σ_v, σ_v' et σ_v'', qui passent par les trois liaisons N-H. Chacun d'eux contient l'axe principal C_3.



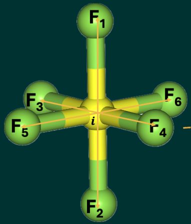
Plans de réflexion diédral (σ_d)

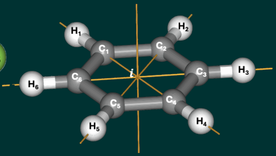
- Un plan de réflexion diédral est un élément de symétrie qui bissecte l'angle entre deux axes de rotation C_2.
- Pour du benzène, il y a trois plans de réflexion diédraux dd qui passent par la bissectrice des angles formés par les axes C_2 perpendiculaires à l'axe principal C_6.



Centre d'inversion (i).

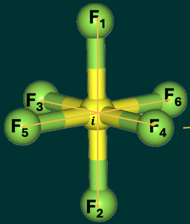
- Un centre d'inversion est un élément de symétrie qui divise une molécule en deux parties symétriques par rapport à un point central. Chaque coordonnée (x,y,z) d'un atome est inversée en coordonnées (-x,-y,-z).
- Le centre d'inversion peut être localisé sur un atome ou non.
- Par exemple, le centre d'inversion de l'hexafluorure de soufre SF_6 se trouve au niveau de l'atome de soufre. F_1 est inversé en F_2, F_3 en F_4, etc...

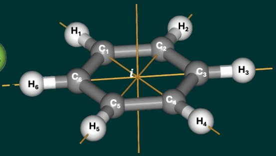




Centre d'inversion (i).

- Un centre d'inversion est un élément de symétrie qui divise une molécule en deux parties symétriques par rapport à un point central. Chaque coordonnée (x,y,z) d'un atome est inversée en coordonnées (-x,-y,-z).
- Le centre d'inversion peut être localisé sur un atome ou non.
- Tandis que le benzène C_6H_6 présente une géométrie plane hexagonale et son centre d'inversion est au centre du cycle où ne se trouve aucun atome. C_1 est inversé en C_4, H_1 en H_4, ...



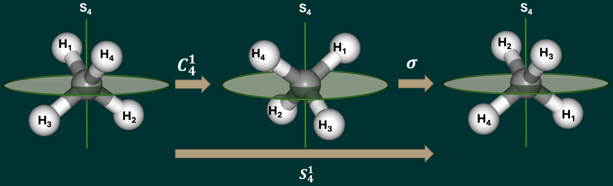


Axe de rotation-réflexion (S_n) - rotation impropre

- Une opération de rotation-réflexion S_n est une combinaison d'une rotation d'un angle $\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ autour d'un axe donné, suivie d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe.
- Cet axe est qualifié d'impropre, car après la seule rotation, la molécule ne se superpose pas à sa configuration initiale. La superposition complète nécessite une seconde étape : la réflexion par rapport à un plan miroir perpendiculaire à l'axe impropre.
- La présence de la rotation-réflexion ne nécessite pas l'existence d'un axe de rotation approprié ou d'un plan de miroir régulier (σ), mais elle n'exclut pas non plus leur existence.
- S_1 est équivalent à une réflexion simple (σ), et S_2 correspond à une inversion (i).

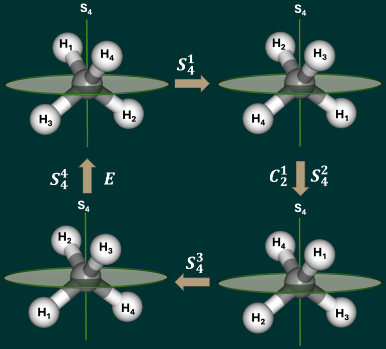
Axe de rotation-réflexion (S_n) - rotation impropre

- Par exemple, l'opération S_4 consiste en une rotation de $90°$ autour de cet axe, suivie d'une réflexion par rapport au plan perpendiculaire à cet axe.
- Le méthane possède plusieurs axes S_4 qui traversent l'atome de carbone central et sont alignés avec les bissectrices de l'angle tétraédrique H-C-H.



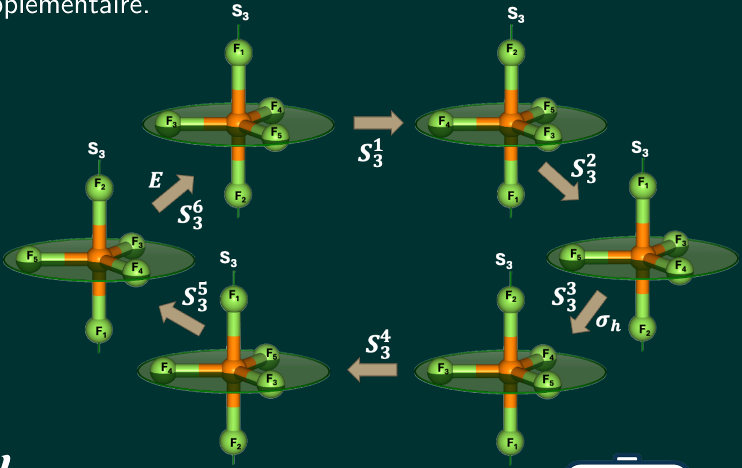
Axe de rotation-réflexion (S_n) - rotation impropre

- Pour chaque axe S_n (S_4) d'ordre pair il existe un axe coaxial $C_{\frac{n}{2}}$ (C_2).
- Si n est pair, alors $S_n^n = E$ (l'identité), car la rotation C_n^n ramène la molécule à sa position initiale.



Axe de rotation-réflexion (S_n) - rotation impropre

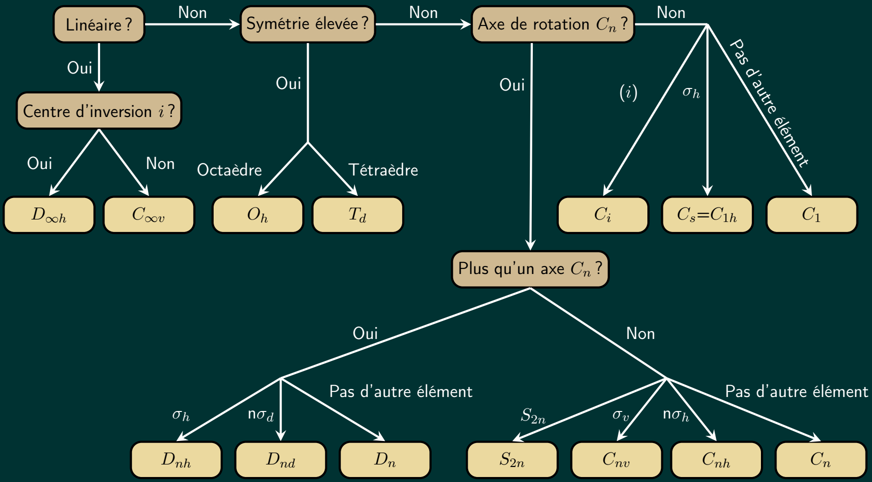
Si n est impair, alors $S_n^n = \sigma_h$, car après n opérations, la molécule retrouve sa position initiale en rotation mais subit une réflexion supplémentaire.



Groupes ponctuels

- Chaque molécule est caractérisée par un ensemble d'opérations de symétrie qui définissent sa symétrie globale, c'est-à-dire son type de symétrie. Cet ensemble d'opérations est connu sous le nom de groupe ponctuel de la molécule.
- Pour déterminer le groupe ponctuel d'une molécule, il suffit de déterminer quelques éléments de symétrie caractéristiques à l'aide d'un logigramme.

Logigramme de groupes ponctuels



Principaux groupes ponctuels

En 1891, Arthur Moritz Schönflies classifia et publia la symétrie de 230 groupes d'espace. Afin de grouper les objets dans un ordre de symétrie croissant, il utilisa les symboles suivants :

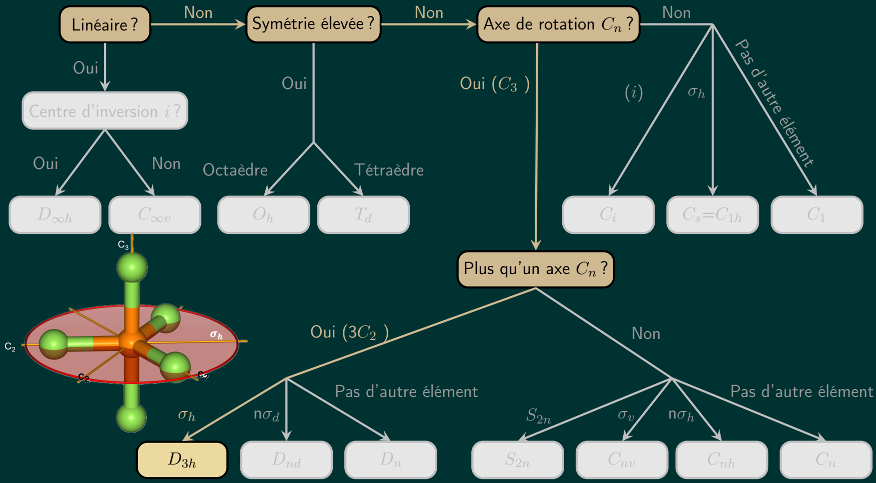
- C_n : seulement l'élément C_n
- C_{nv} : C_n et n plans σ_v
- C_{nh} : C_n et un plan horizontal σ_h
- D_n : C_n et n axes C_2 $\perp$
- D_{nh} : D_n + plan σ_h
- D_{nd} : D_n + n plans bissecteurs
- S_n : seulement l'élément S_n

Groupes spéciaux

En 1891, Arthur Moritz Schönflies classifia et publia la symétrie de 230 groupes d'espace. Afin de grouper les objets dans un ordre de symétrie croissant, il utilisa les symboles suivants :

- T_d : Tétraèdre (3 S_4, 4 C_3, 6 σ_d)
- O_h : Octaèdre (3 C_4, 4 C_3, 6 C_2, 3 σ_h, 6 σ_d)
- $C_{\infty v}$: Linéaire sans centre d'inversion
- $D_{\infty h}$: Linéaire avec centre d'inversion

Exemple du Pentafluorure de phosphore (D_{3h})



À toi de jouer ! Enchaîne avec les autres modules pour continuer à maîtriser la symétrie.