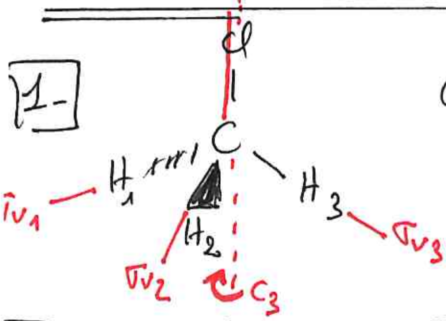
Exercice 1 : Modes normaux de $CHCl_3$

1- Groupe C_{3v}



2- $N = 5$ atomes
$3N - 6$ MNVs $= 9$ MNVs
$3N$ degrés de libertés $= 15$ degrés de liberté

3-

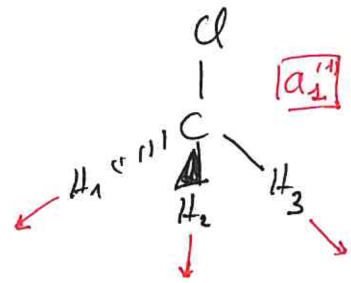
C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Γ_{CH}	3	0	0	1	1	1

cf théorème de Bates

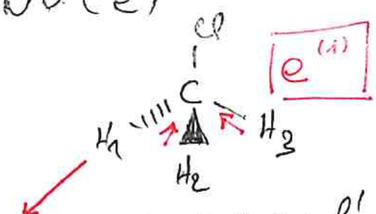
$\rightarrow$ $\boxed{\Gamma_{CH} = A_1 \oplus E}$ cf formule de réduction

A_1	1	(1	1)	(1	1	1)
E	2	(-1	-1)	(0	0	0)
CH_1	CH_1	CH_2	CH_3	CH_1	CH_3	CH_2
CH_2	CH_2	CH_3	CH_1	CH_3	CH_2	CH_1
CH_3	CH_3	CH_1	CH_2	CH_2	CH_1	CH_3

$\hat{P}_{A_1}(CH_1) \propto CH_1 + CH_2 + CH_3 \rightarrow MNV(a_1)^1$



$$\left\{\begin{array}{l} \hat{P}_E(CH_1) \propto 2CH_1 - CH_2 - CH_3 \\ \hat{P}_E(CH_2) \propto 2CH_2 - CH_1 - CH_3 \\ \hat{P}_E(CH_3) \propto 2CH_3 - CH_1 - CH_2 \end{array}\right| \rightarrow MNV(e)^1$$

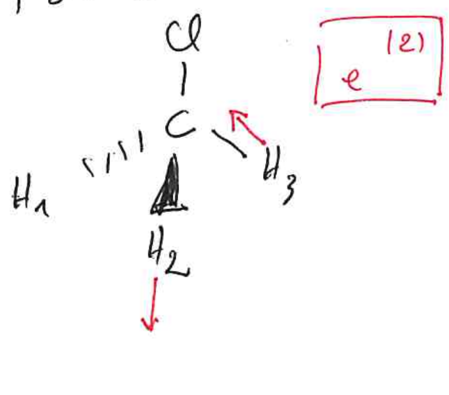


* Pour trouver le second MNV de symétrie e, on va supposer l'orthogonalité entre MNVs :

$\langle MNV(e^{(2)}) | MNV(a_1) \rangle = 0 = \langle a.CH_1 + b\,CH_2 + c\,CH_3 \,|\, CH_1 + CH_2 + CH_3 \rangle$
$= a + b + c$

$\langle MNV(e^{(2)}) | MNV(e^{(1)}) \rangle = 0 = \langle a\,CH_1 + b\,CH_2 + c\,CH_3 \,|\, 2CH_1 - CH_2 - CH_3 \rangle$
$= 2a - b - c$

D'où $\begin{cases} a+b+c = 0 \\ 2a-b-c = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 0 \\ b = -c \end{cases}$ d'où $MNV(e^{(2)}) \propto CH_2 - CH_3$



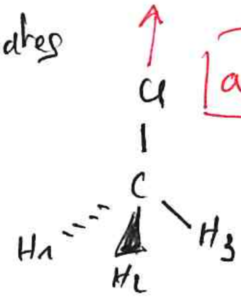
14. Liaison Γ_{C-Cl} :

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	
Γ_{C-Cl}	1	1	1	1	1	1	cf Bases

$$\Rightarrow \boxed{\Gamma_{C-Cl} = A_1}$$

C-Cl	CCl	CCl	CCl	CCl	CCl	CCl

$$\Rightarrow \hat{P}_{A_1}(CCl) \propto CCl \rightarrow MNV\ (a_1)^2$$



$a_1^{(2)}$

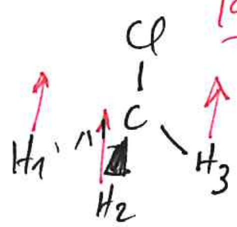
Angles $H_1\hat{C}Cl$; $H_2\hat{C}Cl$; $H_3\hat{C}Cl$

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	
$\Gamma_{H\hat{C}Cl}$	3	0	0	1	1	1	cf Bases

$$\rightarrow \boxed{\Gamma_{H\hat{C}Cl} = A_1 \oplus E}$$ cf formule de réduction

$H_1\hat{C}Cl$	$H_1\hat{C}Cl$	$H_3\hat{C}Cl$	$H_2\hat{C}Cl$	$H_1\hat{C}Cl$	$H_3\hat{C}Cl$	$H_2\hat{C}Cl$

$$\hat{P}_{A_1}(H_1\hat{C}Cl) \propto H_1\hat{C}Cl + H_2\hat{C}Cl + H_3\hat{C}Cl \rightarrow MNV\ (a_1)^3$$



$a_1^{(3)}$

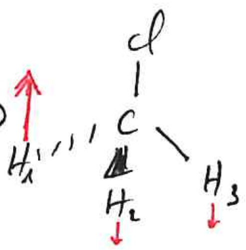
$$\hat{P}_E(H_1\hat{C}Cl) \propto 2\,H_1\hat{C}Cl - H_3\hat{C}Cl - H_2\hat{C}Cl \rightarrow MNV\ (e)^3$$

Puis $\langle MNV\,e^{(4)} | MNV\,a_1^{(3)} \rangle = \langle a\,H_1\hat{C}Cl + b\,H_2\hat{C}Cl + c\,H_3\hat{C}Cl \,|\, H_1\hat{C}Cl + H_2\hat{C}Cl + H_3\hat{C}Cl \rangle$

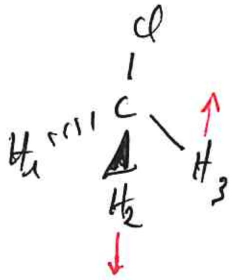
$$= a + b + c$$
$$= 0$$

$$\langle MNV\,e^{(4)} | MNV\,e^{(3)} \rangle = 2a - b - c = 0$$

d'où $MNV\,e^{(4)} \propto H_2\hat{C}Cl - H_3\hat{C}Cl$



$e^{(3)}$



$e^{(4)}$

Angles $H_1\hat{C}H_2$; $H_2\hat{C}H_3$; $H_3\hat{C}H_1$:

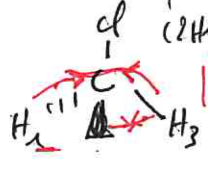
C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	
$\Gamma_{H\hat{C}H}$	3	0	0	1	1	1	cf Bases

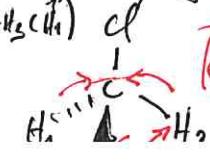
$$\rightarrow \boxed{\Gamma_{H\hat{C}H} = A_1 \oplus E}$$ cf formule de réduction

$H_1\hat{C}H_2$	$H_1\hat{C}H_2$	$H_1\hat{C}H_3$	$H_2\hat{C}H_3$	$H_1\hat{C}H_3$	$H_2\hat{C}H_3$	$H_1\hat{C}H_2$

De la même manière que ci-dessus, après projection on obtient les MNV :

$(H_1\hat{C}H_2 + H_2\hat{C}H_3 + H_3\hat{C}H_1)$  $a_1^{(4)}$

 $(2H_1\hat{C}H_2 - H_2\hat{C}H_3 - H_3\hat{C}H_1)$ $e^{(5)}$

 $e^{(6)}$ $(H_2\hat{C}H_3 - H_3\hat{C}H_1)$

Par cette méthode des fragments, on dénombre 10 MNV au lieu de 9.
(On a effectivement $\Gamma_{vib} = \Gamma_{CH} + \Gamma_{CCl} + \Gamma_{H\hat{C}Cl} + \Gamma_{H\hat{C}H}$

$$= 4\,A_1 \oplus 3\,E$$

et donc bien 10 pour dimension de Γ_{vib}).

Cette différence provient du fait que l'on ait compté deux fois le même mode normal de vibration, à savoir $a_1^{(3)} = a_1^{(4)}$ (dans les deux cas, on a les hydrogène qui remontent).

15. Cherchons Γ_{vib} à partir d'un raisonnement en coordonnées cartésiennes :

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Γ_{AI}	5	2	2	3	3	3
$\Gamma_{xyz} = A_1 \oplus E$ cf table des caractères	3	0	0	1	1	1
$\Gamma_{tot} = \Gamma_{AI} \otimes \Gamma_{xyz}$	15	0	0	3	3	3
$\Gamma_{rot} = A_2 \oplus E$ cf table des χ	3	0	0	-1	-1	-1
$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{xyz} - \Gamma_{rot}$	9	0	0	3	3	3

Réduisons Γ_{vib} :

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}(1\times 9\times 1 + 2\times 0\times 1 + 3\times 3\times 1) = 3$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6}(1\times 9\times 1 + 2\times 0\times 1 + 3\times 3\times(-1)) = 0$$

$$a_E = \frac{1}{6}(1\times 9\times 2 + 2\times 0\times(-1) + 3\times 3\times 0) = 3$$

$\boxed{\Gamma_{vib} = 3\,A_1 \oplus 3E}$ On retrouve le bon nombre de MNV

16. cf question 4 : On a représenté 2× le même MNV par la méthode par fragments, les mouvements des hydrogène vers le haut étant corrélé à celui d'ouverture des angles $H\hat{C}H$ $\longrightarrow$ Toujours vérifier le nombre final de MNV trouvé avec celui de MNV attendu.