

1. Molekyylin H^{35}Cl sidospituus on 127.5 pm. Laske a) redusoitu massa, b) hitausmomentti, c) rotaatiospektrin pienenergisisimmän siirtymän aallonpituus ja taajuus, d) rotaatioviivojen väli, e) matalimman rotaatiotilan energia.

2. Saman molekyylin vibraatiosiertymille on havaittu: $\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = 2886.19 \text{ cm}^{-1}$ ja $\tilde{\nu}(2 \leftarrow 0) = 5668.53 \text{ cm}^{-1}$. Laske a) epäharmonisuusvakio x_e , b) harmoninen värähtelytaajuus ja aaltoluku, c) harmoninen voimavakio

3. Kun värähdysliikkeen epäharmonisuus huomioidaan, voidaan kaksiatomisen molekyylin värähdystermit lausua seuraavasti:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu}$$

Osoita, että vierekkäisten termien välinen erotus on

$$\Delta G = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}(1 - 2x_e(v+1))$$

Molekyyli hajoaa kun peräkkäiset värähdystilat peittävät toisensa eli $\Delta G=0$.

Osoita, että tämän perusteella vibraatiokvanttiluvun suurin arvo on

$$v_{\max} = \frac{1}{2x_e} - 1$$

Sovella tulosta ja osoita, että kaksiatomisen molekyylin dissosiaatioenergia voidaan lausua (yksiköissä cm^{-1})

$$\tilde{D} = \frac{\tilde{\nu}}{4x_e}(1 - x_e^2) \approx \frac{\tilde{\nu}}{4x_e}$$

4. HI-molekyylin viisi alinta vibraatiotasoa ovat aaltoluvuissa ilmoitettuna 1144.83, 3374.90, 5525.51, 7596.66 ja 9588.35 cm^{-1} . Laske molekyylin dissosiaatioenergia ja ilmoita se aaltoluvuissa sekä elektronivolteissa. Huomio nollapiste-energian vaikutus!

5. Molekyylille voidaan yleisesti ottaen määrittää kolme eri hitausmomenttia $I_A \leq I_B \leq I_C$. Jos kaikki kolme ovat yhtäsuuria, kyseessä on pallomainen roottori ("hyrrä"). Jos kaksi hitausmomenttia ovat yhtä suuria, kyseessä on symmetrinen roottori. Tällöin on kaksi mahdollisuutta: $I_A = I_B \leq I_C$ (litistynyt, oblaatti hyrrä)

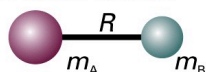
ja $I_A \leq I_B = I_C$ (pitkänomainen, prolaatti hyrrä). Mieti seuraavien molekyylien rakennetta ja sijoita ne joihinkin edellä mainituista kolmesta tapauksesta:

(a) BF_3 (b) H_3CCH_3 (c) H_2O (d) C_2H_2 (e) C_6H_6 (f) SF_6

Mieti myös kirjan kuvan (alla) perusteella, mikä olisi kussakin tapauksessa hitausmomentin lauseke.

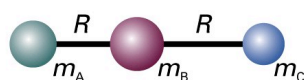
Table 13.1 Moments of inertia*

1. Diatomic molecules



$$I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m}$$

2. Triatomic linear rotors



$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



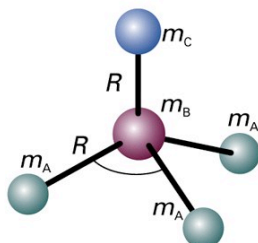
$$I = 2m_A R^2$$

* In each case, m is the total mass of the molecule.

Table 13-1 part 1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

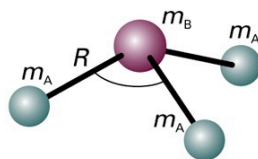
Table 13.1 Moments of inertia*

3. Symmetric rotors



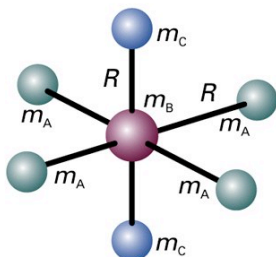
$$I_{\parallel} = 2m_A (1 - \cos \theta) R^2$$

$$I_{\perp} = m_A (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) (1 + 2 \cos \theta) R^2 + \frac{m_C}{m} \{ (3m_A + m_B) R'^2 + 6m_A R [\frac{1}{3} (1 + 2 \cos \theta)]^{1/2} \} R'$$



$$I_{\parallel} = 2m_A (1 - \cos \theta) R^2$$

$$I_{\perp} = m_A (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_A m_B}{m} (1 + 2 \cos \theta) R^2$$



$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

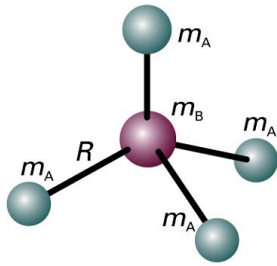
$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

* In each case, m is the total mass of the molecule.

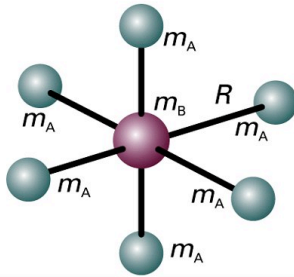
Table 13-1 part 2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Table 13.1 Moments of inertia*

4. Spherical rotors



$$I = \frac{8}{3}m_A R^2$$



$$I = 4m_A R^2$$

* In each case, m is the total mass of the molecule.

Table 13-1 part 3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

6. Tutki oppikirjan kuvaa 13.42 s. 463 ja vastaile lyhyesti: Mitä kuva esittää? Millaiset ilmakehässä esiintyvät molekyylit voivat aiheuttaa ilmaston lämpenemistä. Miksi? Miksi korkea hiilidioksidipitoisuus voi olla erityisen haitallista ilmaston lämpenemisen kannalta? (3p)