

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)
Term-End Examination
December, 2022

CHEMISTRY

CHE-10 : SPECTROSCOPY

Time : 2 hours

Maximum Marks : 50

Note : Answer any **five** questions. All questions carry equal marks. Use of log tables and non-programmable calculators is allowed.

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

1. (a) Derive the term symbol for a 'p' electron in hydrogen atom and hence show that the transition of an electron from an *s* to a *p* level exhibits two lines. 4
- (b) Name and draw the symmetry elements present in NH₃. 3

- (c) What is the necessary condition for a molecule to show rotational spectrum ? In which region of electromagnetic spectrum does rotational spectrum appear ? Which of the following molecules exhibit rotational spectrum ?

3



2. (a) Calculate the value of Rydberg constant for hydrogen atom.

3

- (b) If the rotational constant for ${}^1\text{H} \, {}^{35}\text{Cl}$ is 10.59 cm^{-1} , what is the value of rotational constant of ${}^2\text{D} \, {}^{35}\text{Cl}$?

3

Masses : ${}^{35}\text{Cl} = 58.1 \times 10^{-27} \text{ kg}$

${}^2\text{D} = 3.344 \times 10^{-27} \text{ kg}$

${}^1\text{H} = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$

- (c) What are the processes of intersystem crossing and phosphorescence ? Discuss giving suitable diagram.

3

- (d) Give the selection rule for a harmonic oscillator.

1

3. (a) Explain the origin of P, Q and R branches in the IR spectrum of a vibrating rotor using a suitable diagram.

4

- (b) What is a normal mode of vibration ? Calculate the number of stretching and bending modes of PF_3 and CH_4 .

3

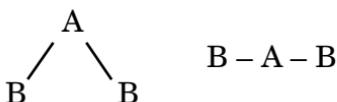
- (c) Discuss how (i) isotopic substitution, and (ii) resonance, cause a change in frequency of an IR band.

3

4. (a) What are Stokes and anti-Stokes lines ?
Predict the position of Raman vibration lines
for C – H stretching of an alkane at
 2900 cm^{-1} if Hg radiation of 22946 cm^{-1} is
used.

4

- (b) How can you differentiate between the
following structures with molecular formula
 AB_2 ?



Which rule is applicable here ? State the
rule.

2

- (c) Explain the following :

4

- (i) α -cleavage with an example
(ii) Chemical ionisation

5. (a) Discuss the ESR spectrum of methyl radical
giving the energy levels and transitions
involved. Also draw a suitable diagram.

4

- (b) Explain the following giving reasons :

4

- (i) An aqueous solution of an acetone
absorbs at 264.5 nm while the solution
of acetone in hexane absorbs at 279 nm .
(ii) 1,3-Butadiene absorbs at a longer
wavelength than ethene.

- (c) K_2CrO_4 is intensely coloured though there is
no possibility of $d-d$ transition. Explain
giving reasons.

2

- 6.** (a) Draw the NMR spectrum of ethanol and explain the observed splitting in the signals. 4
- (b) The chemical shift of protons in a test sample occurs at 2 ppm. Calculate the difference in Hz between TMS and Test Proton Resonances when measured in a 200 MHz spectrometer. 2
- (c) Which of the following would show an ESR spectrum and why ? 2
- $\bullet\text{CH}_3, \text{N}_2, \text{CO}_2, \bullet\text{C}_6\text{H}_6^-$
- (d) Explain McLafferty rearrangement taking pentanoic acid as an example. 2
- 7.** (a) Discuss the sampling techniques used in IR spectroscopy. 4
- (b) A compound with a molecular weight of 108 has the molecular formula $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. It is not an acidic compound. It exhibited the following spectral data :
- UV : λ_{max} at 254 nm, 202 nm.
- IR : $3420, 3064, 1500, 1455 \text{ cm}^{-1}$
(broad)
- NMR : (δ, CDCl_3) : 3.8 (s, 1H),
4.55 (s, 2H) and
7.25 (s, 5H)
- Mass m/z : 108 (M^+), 107, 79, 77
- Determine the structure of the compound using the above data. 6
-

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

दिसम्बर, 2022

रसायन विज्ञान

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रोमिकी

समय : 2 घण्टे

अधिकतम अंक : 50

नोट: किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए। सभी प्रश्नों के अंक समान हैं। लॉग सारणियों तथा नॉन-प्रोग्रामीय कैल्कुलेटरों के उपयोग की अनुमति है।

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

1. (क) हाइड्रोजन परमाणु के ' p ' इलेक्ट्रॉन के लिए पद-प्रतीक व्युत्पन्न कीजिए और फिर दर्शाइए कि इलेक्ट्रॉन के s से p स्तर पर संक्रमण द्वारा दो रेखाएँ प्रदर्शित होती हैं। 4

- (ख) NH_3 में उपस्थित सममिति तत्त्वों के नाम बताइए और उन्हें आरेखित कीजिए। 3

(ग) किसी अणु के लिए घूर्णन स्पेक्ट्रम दर्शनी के लिए क्या आवश्यक शर्त है ? घूर्णन स्पेक्ट्रम विद्युत-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के किस क्षेत्र में प्रदर्शित होता है ? निम्नलिखित में से कौन-से अणु घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करेंगे ?

3



2. (क) हाइड्रोजन परमाणु के लिए रिडर्बर्ग नियतांक का मान परिकलित कीजिए ।

3

(ख) यदि ${}^1\text{H}$ ${}^{35}\text{Cl}$ के लिए घूर्णन स्थिरांक 10.59 cm^{-1} हो, तो ${}^2\text{D}$ ${}^{35}\text{Cl}$ के लिए घूर्णन स्थिरांक का मान क्या होगा ?

3

$$\text{द्रव्यमान : } {}^{35}\text{Cl} = 58.1 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$${}^2\text{D} = 3.344 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$${}^1\text{H} = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

(ग) अंतरा-निकाय लंघन और स्फुरदीप्ति प्रक्रियाएँ क्या होती हैं ? उचित चित्र देते हुए चर्चा कीजिए ।

3

(घ) आवर्ती दोलक के लिए वरण नियम दीजिए ।

1

3. (क) उचित चित्र के उपयोग द्वारा किसी कम्पमान घूर्णक के अवरक्त स्पेक्ट्रम में P , Q और R शाखाओं की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए ।

4

(ख) कम्पन की सामान्य विधा क्या होती है ? PF_3 और CH_4 के लिए तनन और बंकन विधाओं की संख्या परिकलित कीजिए ।

3

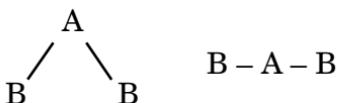
(ग) चर्चा कीजिए कि (i) समस्थानिक प्रतिस्थापन, और (ii) अनुनाद किसी अवरक्त बैंड की आवृत्ति को किस प्रकार परिवर्तित करते हैं ।

3

4. (क) स्टोक्स और प्रति-स्टोक्स रेखाएँ क्या होती हैं ? यदि 22946 cm^{-1} वाले Hg विकिरण का उपयोग किया जाए तो 2900 cm^{-1} पर ऐल्केन के C – H तनन के लिए रामन कम्पन रेखाओं की स्थिति की प्रागुक्ति कीजिए ।

4

- (ख) AB_2 अणु सूत्र वाली निम्नलिखित संरचनाओं में आप किस प्रकार अंतर करेंगे ?



यहाँ कौन-सा नियम प्रयुक्त होगा ? उस नियम को लिखिए ।

2

- (ग) निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए :

4

- (i) α -विदलन – एक उदाहरण सहित
- (ii) रासायनिक आयनन

5. (क) ऊर्जा स्तरों और सम्मिलित संक्रमणों को देते हुए मेथिल मूलक के ई.एस.आर. स्पेक्ट्रम की चर्चा कीजिए । उचित चित्र भी आरेखित कीजिए ।

4

- (ख) निम्नलिखित की कारण देते हुए व्याख्या कीजिए :

4

- (i) ऐसीटोन का जलीय विलयन 264.5 nm पर अवशोषण करता है जबकि ऐसीटोन का हैक्सेन में विलयन 279 nm पर अवशोषण करता है ।
- (ii) 1,3-ब्यूटाइडाइन एथीन से उच्चतर तरंगदैर्घ्य पर अवशोषण करती है ।

- (ग) K_2CrO_4 का रंग गहरा होता है यद्यपि उसमें $d-d$ संक्रमण की संभावना नहीं है । कारण देते हुए व्याख्या कीजिए ।

2

6. (क) एथेनॉल का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम आरेखित कीजिए और संकेतों में प्रदर्शित विपाटन की व्याख्या कीजिए । 4
- (ख) किसी परीक्षण प्रतिदर्श में प्रोटॉनों की रासायनिक सृति 2 ppm पर प्राप्त होती है । 200 MHz स्पेक्ट्रममापी में मापने पर टी.एम.एस. और परीक्षण प्रोटॉनों के अनुनादों के बीच अंतर Hz में परिकलित कीजिए । 2
- (ग) निम्नलिखित में से कौन-से ई.एस.आर. स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करेंगे और क्यों ? 2



- (घ) पेन्टेनोइक अम्ल का उदाहरण लेकर मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास की व्याख्या कीजिए । 2
7. (क) अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त प्रतिदर्श हस्तन तकनीकों की चर्चा कीजिए । 4
- (ख) एक यौगिक जिसका अणु भार 108 है, का आण्विक सूत्र $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ है । यह अम्लीय यौगिक नहीं है । यह निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्रदर्शित करता है :
- | | |
|-----------|--|
| पराबैंगनी | : λ_{max} 254 nm, 202 nm |
| अवरक्त | : 3420 (विस्तृत), 3064, 1500,
1455 cm^{-1} |
- एन.एम.आर. : (δ , CDCl_3) : 3·8 (एकक, 1H),
4·55 (एकक, 2H) और
7·25 (एकक, 5H)
- द्रव्यमान m/z : 108 (M^+), 107, 79, 77
- ऊपर दिए गए आँकड़ों का उपयोग करते हुए यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए । 6
-