

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)**Term-End Examination****December, 2015****CHEMISTRY****CHE-10 : SPECTROSCOPY**

03394

*Time : 2 hours**Maximum Marks : 50***Note :**

- (i) Answer any **five** questions. All questions carry equal marks.
- (ii) Use of log tables and non-programmable scientific calculators is allowed.

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

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

$$c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$K = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

1. (a) What do you understand by group vibrations and skeletal vibrations ? 2
- (b) What are the essential requirements for a diatomic molecule to exhibit vibration-rotation spectrum ? What information can be derived from a vibration-rotation spectrum ? 3

- (c) The fundamental and first overtone transitions of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ are centred at 1876.06 cm^{-1} and 3724.20 cm^{-1} , respectively.

Evaluate :

5

- (i) the equilibrium vibration frequency
- (ii) anharmonicity constant
- (iii) zero-point energy

2. (a) A compound having molecular formula $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ shows the following spectral data :

Mass (m/z) : 72, 57, 43

IR (cm^{-1}) : 1716, 2941 – 2857, 1460

UV (nm) : 274

NMR (δ) : 1.0 (triplet, 3H), 2.47 (quartet, 2H),
2.20 (singlet, 3H)

Predict the structure of the compound and assign the peaks to the structural units of the molecule.

6

- (b) For a molecule AB_2 , the following spectroscopic data are available. Predict the geometry of the molecule :

4

Wave number cm^{-1}	IR	Raman
519	Active (//) PQR	Active (Polarised)
1151	Active (//) PQR	Active (Polarised)
1361	Active ($\perp$) PQR	Active (Depolarised)

3. (a) State the symmetry elements present in the water molecule. 2
- (b) What is the effect of decrease in moment of inertia on the rotational energy levels ? 2
- (c) Why, for the ground state of He atom, having configuration $1s^2$, is the triplet state not possible ? 2
- (d) Sketch the rotational energy levels and the spacing between spectral lines for a rigid rotator and a non-rigid rotator. 4
4. (a) Explain why TMS, $(CH_3)_4Si$, is used as one of the internal references in the measurement of chemical shifts of protons. 2
- (b) State and explain the Mutual Exclusion principle. 2
- (c) Describe the expected low resolution and high resolution PMR spectra of CH_3CH_2OH . 6
5. (a) What is the function of rotating mirror in Raman spectrometer ? 2
- (b) Explain the principle of mass spectrometry. 3
- (c) The mass spectrum of chloroethane shows two peaks at m/z 64 and 66. The peak at m/z 66 is of one-third intensity as the peak at m/z 64. Which one is the molecular ion peak ? Account for the origin of the other peak. 2

- (d) Although the spectra of $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ and $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ are very similar, $L \rightarrow M$ band in the first complex is at $36,000 \text{ cm}^{-1}$ while in the chloride complex is at $44,000 \text{ cm}^{-1}$. Suggest a reasonable explanation for this difference. 3
6. (a) Explain the difference between intersystem crossing and internal conversion. 3
- (b) What is hyperfine splitting? 2
- (c) Phosphorescence is intense from solid samples. Why? 2
- (d) Acetone shows absorption maximum at 279 nm, in hexane solution, whereas in the aqueous solution, the absorption maximum is at 264.5 nm. Explain. 3
7. (a) What are the factors on which the intensity of a spectral line depends? 2
- (b) Electronic transitions are called vertical transitions. Why? 2
- (c) Obtain the molecular term symbols for the following three excited states of hydrogen molecule: 6
- (i) $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_g 2s)^1$
- (ii) $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_g 2p)^1$
- (iii) $(\sigma_g 1s)^1 (\pi_u 2p)^1$

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

दिसम्बर, 2015

रसायन विज्ञान

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रमिकी

समय : 2 घण्टे

अधिकतम अंक : 50

नोट:

- (i) किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए। सभी प्रश्नों के अंक समान हैं।
- (ii) लॉग सारणियों तथा अप्रोग्रामीय कैल्कुलेटरों के प्रयोग करने की अनुमति है।

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

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

$$c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$K = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

1. (क) समूह कम्पन आवृत्तियों और कंकाली (ढाँचा) कम्पन आवृत्तियों से आप क्या समझते हैं ? 2
- (ख) किसी द्विपरमाणुक अणु के लिए कंपन-घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करने की मुख्य आवश्यकताएँ क्या होती हैं ? किसी कंपन-घूर्णन स्पेक्ट्रम से क्या जानकारी प्राप्त की जा सकती है ? 3

(ग) $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ के लिए मूल संक्रमण और प्रथम अधिस्वरक संक्रमण क्रमशः 1876.06 cm^{-1} और 3724.20 cm^{-1} पर केन्द्रित होते हैं । निम्नलिखित का मान ज्ञात कीजिए :

5

- (i) साम्य (मूल) कम्पनिक आवृत्ति
- (ii) अप्रसंवादिता स्थिरांक
- (iii) शून्य-बिन्दु ऊर्जा

2. (क) एक यौगिक जिसका अणु सूत्र $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ है, निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्रदर्शित करता है :

द्रव्यमान (m/z) : 72, 57, 43

अवरक्त (cm^{-1}) : 1716, 2941 – 2857, 1460

पराबैंगनी (nm) : 274

एन.एम.आर. (δ) : 1.0 (त्रिक, 3H), 2.47 (चतुष्क, 2H),
2.20 (एकक, 3H)

यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए और शिखरों को अणु में उपस्थित संरचनात्मक इकाइयों से संबंधित कीजिए ।

6

(ख) AB_2 अणु के लिए, निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्राप्त होते हैं । अणु की ज्यामिति का अनुमान लगाइए ।

4

तरंग संख्या	अवरक्त	रामन
cm^{-1}		
519	सक्रिय (//)	सक्रिय
	PQR	(ध्रुवित)
1151	सक्रिय (//)	सक्रिय
	PQR	(ध्रुवित)
1361	सक्रिय ($\perp$)	सक्रिय
	PQR	(अध्रुवित)

3. (क) जल के अणु में उपस्थित सममिति तत्त्वों का उल्लेख कीजिए । 2
- (ख) जड़त्व आघूर्ण कम होने से घूर्णन ऊर्जा स्तरों पर क्या प्रभाव पड़ता है ? 2
- (ग) He परमाणु की मूल अवस्था जिसका अभिविन्यास $1s^2$ है, के लिए त्रिक अवस्था क्यों संभव नहीं है ? 2
- (घ) दृढ़ और अदृढ़ घूर्णकों के लिए घूर्णन ऊर्जा स्तरों और स्पेक्ट्रमी रेखाओं के बीच दूरी का चित्र बनाइए । 4
4. (क) व्याख्या कीजिए कि प्रोटॉनों की रासायनिक सृतियों को मापने के लिए टी.एम.एस., $(CH_3)_4Si$ का उपयोग आंतरिक संदर्भों के रूप में क्यों किया जाता है । 2
- (ख) परस्पर अपवर्जन सिद्धांत का उल्लेख कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए । 2
- (ग) CH_3CH_2OH के लिए अपेक्षित निम्न विभेदन और उच्च विभेदन वाले पी.एम.आर. स्पेक्ट्रमों का वर्णन कीजिए । 6
5. (क) रामन स्पेक्ट्रममापी में घूर्णी दर्पण का क्या कार्य होता है ? 2
- (ख) द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति के सिद्धांत की व्याख्या कीजिए । 3
- (ग) क्लोरोएथेन के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में m/z 64 और 66 पर दो शिखर प्रदर्शित होते हैं । m/z 64 वाले शिखर की तुलना में m/z 66 वाले शिखर की तीव्रता एक-तिहाई होती है । इनमें से कौन-सा एक शिखर अणु-आयन शिखर है ? दूसरे शिखर की उत्पत्ति की भी व्याख्या कीजिए । 2

(घ) यद्यपि $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ और $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ के स्पेक्ट्रम बहुत समान हैं किन्तु प्रथम (ब्रोमाइड) संकुल में $L \rightarrow M$ बैंड $36,000 \text{ cm}^{-1}$ पर होता है जबकि क्लोराइड संकुल में $44,000 \text{ cm}^{-1}$ पर होता है। इस अंतर का समुचित कारण बताइए।

3

6. (क) अंतरानिकाय लंघन और आंतरिक रूपांतरण में अंतर की व्याख्या कीजिए।

3

(ख) अतिसूक्ष्म विपाटन क्या होता है ?

2

(ग) ठोस प्रतिदर्शों से स्फुरदीप्ति तीव्र होती है। क्यों ?

2

(घ) हैक्सेन विलयन में ऐसीटोन का अवशोषण उच्चिष्ठ 279 nm पर प्रदर्शित होता है जबकि जलीय विलयन में अवशोषण उच्चिष्ठ 264.5 nm पर प्रदर्शित होता है। व्याख्या कीजिए।

3

7. (क) वे कौन-से कारक हैं जिन पर स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता निर्भर करती है ?

2

(ख) इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों को ऊर्ध्वाधर संक्रमण कहा जाता है। क्यों ?

2

(ग) हाइड्रोजन अणु की निम्नलिखित तीन उत्तेजित अवस्थाओं के लिए प्रतीकों के अणु पद प्राप्त कीजिए :

6

(i) $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_g 2s)^1$

(ii) $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_g 2p)^1$

(iii) $(\sigma_g 1s)^1 (\pi_u 2p)^1$