

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination

June, 2013

CHEMISTRY

CHE-10 : SPECTROSCOPY

Time : 2 hours

Maximum Marks : 50

Note : Attempt any five questions. All questions carry equal marks. Use of log tables and non-programmable scientific calculators can be allowed.

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

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

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

$$\beta_N = 5.050 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

$$g_N = 5.585$$

1. (a) Derive the term symbol for the excited state configuration $1s^1 1p^1$ for an atom. What are the states associated with this term? If the triplet ground state of this atom is 3S_1 , check whether the transitions from this ground level to the above states are allowed or not. 6
- (b) Give the two factors on which the population of the rotational energy of the state depends. Provide the necessary expression and explain the terms involved. 4

2. (a) State Franck Condon principle. Draw the labelled potential energy diagram for (i) CN^- radical and (ii) CO molecule. 4
- (b) Which of the following molecules will exhibit infrared spectrum ? 2
 Cl_2 , F_2 , NH_3 , CO .
 Briefly explain.
- (c) Presentations of the NMR and the ESR spectra are different. Explain. 2
- (d) Which of the following will show ESR spectrum ? 2
 H , CO_2^- , CH_3^+ , O_2 , $\dot{\text{C}}_5\text{H}_5$, Na^+
3. (a) Write short notes on the following : 6
 (i) Predissociation
 (ii) Fluorescence
 (iii) Phosphorescence
- (b) What are the two types of mass spectrometers available ? Give a suitable example to show their utility. 4
4. (a) The pure rotational spectrum of gaseous HCl consists of a series of equally spaced lines separated by 20.80 cm^{-1} . Calculate the internuclear distance of the molecule. 4
 The atomic masses are :
 $^1\text{H} = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 $^{35}\text{Cl} = 58.06 \times 10^{-27} \text{ kg}$

- (b) Give one detector for *any three* of the following spectral techniques : 3
- (i) IR
 - (ii) UV
 - (iii) Raman
 - (iv) Microwave
- (c) Explain the following : 3
- (i) Hot band
 - (ii) Fundamental transition
 - (iii) Overtones
5. (a) Find the force constant for a molecule HX for which the reduced mass is : 4
- 1.627×10^{-27} kg.
- The Molecule shows an absorption band at 2886 cm^{-1} .
- (b) Sketch the high resolution NMR spectrum of methyl ethyl ether with respect to TMS. Is the separation between the peaks dependant on the applied field ? Explain. 4
- (c) Give reasons in favour of the use of TMS as a reference compound in NMR studies. 2
6. (a) Sketch all possible modes of vibration in CO_2 (linear molecule $\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Briefly explain which of these are active/inactive in vibrational and Raman vibrational spectrum. Is the rule of mutual exclusion applicable in this case ? 4

- (b) Explain the following terms : 3
- (i) Base peak
 - (ii) Nitrogen rule
 - (iii) α - cleavage
- (c) (i) The molecules belonging to which of the point groups may have dipole moment. 1½
- (ii) The molecules having which of the symmetry elements are not optically active ? 1½
7. (a) What are the transitions present in carbonyl chromophore ? 3
- (b) A compound having molecular formula $C_9H_{10}O_2$ exhibited the following spectral data : 7

Mass spectrum : $\frac{m}{z} = 150(M^+), 43, 91$

IR spectrum : 1740, 1220, 1600 – 1400, 749 and 697 cm^{-1}

NMR spectrum : (δ , $COCl_3$) : 1.96 (s, 3H), 5.0 (s, 2H), 7.22 (s, 5H)

Deduce the structure of the compound using the above spectral data.

विज्ञान स्नातक (बी. एससी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2013

रसायन विज्ञान

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रमिकी

समय : 2 घण्टे

अधिकतम अंक : 50

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

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

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

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

$$\beta_N = 5.050 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

$$g_N = 5.585$$

1. (a) एक ऐसे परमाणु जिसका उत्तेजित अवस्था का विन्यास $1s' 1p'$ है, के लिए पद-प्रतीक को व्युत्पन्न कीजिए। इस पद के संगत कौन-सी अवस्थाएँ हैं? यदि इस परमाणु के लिए त्रिक मूल अवस्था 3S_1 हो तो जाँच कीजिए कि इस मूल अवस्था से ऊपर प्राप्त अवस्थाओं में संक्रमण अनुमत हैं या नहीं। 6
- (b) ऐसे दो कारकों के नाम बताइए जिन पर किसी अवस्था की घूर्णन ऊर्जा की समष्टि निर्भर करती है। आवश्यक समीकरण लिखिए और उसमें आने वाले पदों की व्याख्या कीजिए। 4

2. (a) फ्रॉक कॉन्डन सिद्धांत लिखिए। 4
 (i) CN^- मूलक और (ii) CO अणु के लिए लेबलित स्थितिज ऊर्जा वक्र बनाइए।
- (b) निम्नलिखित में से कौन-से अणु अवरक्त स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करेंगे? 2
 Cl_2, F_2, NH_3, CO
 संक्षिप्त व्याख्या कीजिए।
- (c) एन.एम.आर. और ई.एस.आर. स्पेक्ट्रमों को विभिन्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है। व्याख्या कीजिए। 2
- (d) निम्नलिखित में से कौन-से ई.एस.आर. स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करेंगे? 2
 $H, CO_2^-, CH_3^+, O_2, \dot{C}_5H_5, Na^+$
3. (a) निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए : 6
 (i) पूर्व वियोजन (ii) प्रतिदीप्ति
 (iii) स्फुरदीप्ति
- (b) उपलब्ध द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापियों के कौन-से दो प्रकार होते हैं? उनकी उपयोगिता को दर्शाने के लिए एक उदाहरण दीजिए। 4
4. (a) गैसीय HCl के शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम में 20.80 cm^{-1} की एकसमान दूरी पर रेखाओं की श्रृंखला प्राप्त होती है। अणु की अंतरानाभिकीय दूरी परिकलित कीजिए। परमाणु द्रव्यमान इस प्रकार हैं : 4
 $^1H = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 $^{35}Cl = 58.06 \times 10^{-27} \text{ kg}$

- (b) निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी प्रौद्योगिकी में से *किन्हीं तीन* के लिए एक संसूचक का नाम बताइए : 3
- (i) अवरक्त स्पेक्ट्रम (ii) पराबैंगनी स्पेक्ट्रम
(iii) रामन (iv) सूक्ष्म-तरंग
- (c) निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए : 3
- (i) तप्त बैंड (ii) मूल संक्रमण
(iii) अधिस्वरक
5. (a) HX अणु के लिए बल नियतांक ज्ञात कीजिए जबकि इसका समानीत द्रव्यमान 1.627×10^{-27} kg है। यह अणु 2886 cm^{-1} पर अवशोषण बैंड प्रदर्शित करता है। 4
- (b) एथिल मेथिल ईथर का टी.एम.एस. के संदर्भ में उच्च विभेदन वाला एन.एम.आर. आरेखित कीजिए। क्या शिखरों के बीच की दूरी प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र पर निर्भर करती है? व्याख्या कीजिए। 4
- (c) एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमी अध्ययन में टी.एम.एस. के संदर्भ यौगिक के रूप में उपयोग के लिए कारण बताइए। 2
6. (a) रेखिक अणु CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) के लिए कंपन की सभी संभव विधाएँ आरेखित कीजिए। बताइए कि इनमें से कौन सी विधाएँ अवरक्त और रामन कंपनिक स्पेक्ट्रमों में सक्रिय/अक्रिय होती हैं? क्या यहाँ परस्पर अपवर्जन सिद्धांत का पालन हो रहा है या नहीं? 4

- (b) निम्नलिखित पदों की व्याख्या कीजिए : 3
- (i) आधार शिखर
- (ii) नाइट्रोजन नियम
- (iii) α -विदलन
- (c) (i) कौन-से बिंदु समूह से संबंधित अणु द्विध्रुव- 1½
आघूर्ण प्रदर्शित कर सकते हैं ?
- (ii) कौन-से सममिति तत्वों वाले अणु ध्रुवण घूर्णकता 1½
प्रदर्शित नहीं करते हैं ?
7. (a) कार्बोनिल वर्णमूलक में कौन-कौन से संक्रमण उपस्थित 3
हो सकते हैं ?
- (b) एक यौगिक जिसका अणु सूत्र $C_9H_{10}O_2$ है, 7
निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्रदर्शित करता है :

$$\text{द्रव्यमान स्पेक्ट्रम} : \frac{m}{z} = 150(M^+), 43, 91$$

अवरक्त स्पेक्ट्रम : 1740, 1220, 1600 – 1400, 749
और 697 cm^{-1}

NMR spectrum : (δ , $COCl_2$) : 1.96 (s, 3H),
5.0 (s, 2H), 7.22(s, 5H)

ऊपर दिए गए स्पेक्ट्रमी आकड़ों के प्रयोग द्वारा यौगिक
की संरचना निर्धारण कीजिए।