

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

June, 2016

CHEMISTRY

CHE-10 : SPECTROSCOPY

Time : 2 hours

Maximum Marks : 50

Note :

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

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

- 1. (a) Write the term symbols for $3p^1$ configuration of sodium. Hence, explain what are D lines in the spectrum of sodium. 3
- (b) Using VSEPR theory, predict the shape of XeF_4 . 3
- (c) Identify various symmetry elements present in BF_3 and assign the point group to which it belongs. 4

2. (a) Which of the following molecules will exhibit rotational spectrum and why ?

CO_2 , HF , N_2O , H_2O , CS_2 , SO_2 3

- (b) The transition from $J = 0$ to $J' = 1$ for HCl takes place at $\bar{\nu} = 22.18 \text{ cm}^{-1}$. What is the bond length of $^1\text{H } ^{35}\text{Cl}$? (Use atomic masses as $\text{H} = 1 \text{ u}$; $\text{Cl} = 35 \text{ u}$) 3

- (c) What is the selection rule for a rotational transition in a rigid diatomic molecule ? Though all such transitions are equally probable, the intensity of the lines are not equal. Explain. 4

3. (a) Draw and explain a typical vibrational-rotational spectrum of a diatomic molecule with proper labelling of P , Q and R branches. 3

- (b) Draw a block diagram for a microwave spectrometer. 3

- (c) Illustrate with suitable diagrams, the normal modes of vibrations of a linear triatomic molecule AB_2 . Which of these modes will be IR active ? 4

4. (a) What is Raman spectrum ? What is the essential criterion for a molecule to be Raman active ? 2

- (b) A triatomic molecule, AB_2 , showed the following spectral data :

cm^{-1}	IR	Raman
1595	v. strong, parallel	observed, polarized
3651.7	strong, perpendicular	strong, polarized
3755.8	v. strong, parallel	observed, depolarized

Deduce its structure stating the principle used.

4

- (c) The dissociation energy for chlorine molecule in the ground state is 239 kJ mol^{-1} . If the excitation energy for chlorine is 881 cm^{-1} , compute the continuum vibrational wave number for chlorine molecule.

4

5. (a) Illustrate and explain the ESR spectrum of hydrogen atom.

3

- (b) Draw and explain the NMR spectrum of ethyl bromide.

3

- (c) The e_g orbitals are higher in energy than the t_{2g} orbitals in octahedral arrangement but the order is reversed in tetrahedral arrangement. Explain.

4

6. (a) State the basic principle of mass spectrometry. 3

(b) The IR, NMR and mass spectra of a compound with molecular formula $C_9H_{10}O_2$ showed the following results :

Mass spectrum : m/z 150 (M^+), 91, 43

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

NMR (δ , $CDCl_3$) : 1.96 (s, 3H), 5.0 (s, 2H),
7.22 (s, 5H)

On the basis of the above data, deduce the possible structure of the molecule. 7

7. (a) Write short notes on any *two* of the following : $2 \times 3 = 6$

(i) Spin-spin coupling

(ii) Effect of solvent on $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions

(iii) McLafferty rearrangement

(b) Explain the difference between fluorescence and phosphorescence. 4

विज्ञान स्नातक (बी.एस.सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2016

रसायन विज्ञान

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रमिकी

समय : 2 घण्टे

अधिकतम अंक : 50

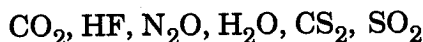
नोट:

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

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

1. (क) सोडियम के $3p^1$ विन्यास के लिए पद प्रतीक लिखिए। तत्पश्चात्, व्याख्या कीजिए कि सोडियम के स्पेक्ट्रम में D रेखाएँ क्या होती हैं। 3
- (ख) वी.एस.ई.पी.आर. (VSEPR) सिद्धांत का उपयोग करके, XeF_4 की आकृति की प्रागुक्ति कीजिए। 3
- (ग) BF_3 में उपस्थित विभिन्न सममिति तत्त्वों को पहचानिए और बताइए कि यह किस बिन्दु समूह से संबंधित है। 4

2. (क) निम्नलिखित में से कौन-से अणु घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करेंगे और क्यों ?



3

- (ख) HCl में $J = 0$ से $J' = 1$ वाला संक्रमण $\bar{\nu} = 22.18 \text{ cm}^{-1}$ पर प्रदर्शित होता है। $^1\text{H } ^{35}\text{Cl}$ की आबंध लम्बाई क्या होगी ? ($\text{H} = 1 \text{ u}$; $\text{Cl} = 35 \text{ u}$ परमाणु द्रव्यमानों का प्रयोग कीजिए)

3

- (ग) किसी दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु में घूर्णन संक्रमण के लिए क्या वरण नियम है ? यद्यपि ऐसे सभी संक्रमण समानतः संभव होते हैं फिर भी सभी रेखाओं की तीव्रता समान नहीं होती है। व्याख्या कीजिए।

4

3. (क) किसी द्वि-परमाणुक अणु के लिए एक प्रारूपिक कम्पनिक-घूर्णन स्पेक्ट्रम का चित्र बनाइए और उसकी व्याख्या कीजिए। चित्र में P , Q और R शाखाओं का उपयुक्त नामांकन भी दिखाइए।

3

- (ख) सूक्ष्म-तरंग स्पेक्ट्रममापी का खण्ड आरेख बनाइए।

3

- (ग) उचित चित्रों की सहायता से किसी रैखिक त्रि-परमाणुक अणु, AB_2 , के लिए कंपनों की सामान्य विधाएँ प्रदर्शित कीजिए। इनमें से कौन-सी विधाएँ अवरक्त सक्रिय होंगी ?

4

4. (क) रामन स्पेक्ट्रम क्या होता है ? किसी अणु के लिए रामन सक्रिय होने की अनिवार्य शर्त क्या है ?

2

(ख) एक त्रि-परमाणुक अणु, AB_2 , निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्रदर्शित करता है :

cm^{-1}	अवरक्त	रामन
1595	अत्यंत प्रबल, समान्तर	प्रदर्शित (प्रेक्षित), ध्रुवित
3651.7	प्रबल, लंब	प्रबल, ध्रुवित
3755.8	अत्यंत प्रबल, समान्तर	प्रदर्शित (प्रेक्षित), विध्रुवित

इस अणु की संरचना ज्ञात कीजिए और आपने इसके लिए जिस सिद्धांत का उपयोग किया है, उसे भी लिखिए ।

4

(ग) क्लोरीन अणु की मूल अवस्था में वियोजन ऊर्जा 239 kJ mol^{-1} है । यदि क्लोरीन की उत्तेजन ऊर्जा 881 cm^{-1} हो, तो क्लोरीन अणु की सांतत्यक कंपनिक तरंग संख्या ज्ञात कीजिए ।

4

5. (क) हाइड्रोजन परमाणु के लिए ई.एस.आर. स्पेक्ट्रम को चित्रित कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए ।

3

(ख) एथिल ब्रोमाइड के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम का आरेख बनाइए और उसकी व्याख्या कीजिए ।

3

(ग) अष्टफलकीय विन्यास में t_{2g} कक्षकों की अपेक्षा e_g कक्षकों की ऊर्जा अधिक होती है किन्तु चतुष्फलकीय विन्यास में यह क्रम उल्टा हो जाता है । व्याख्या कीजिए ।

4

6. (क) द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति के मूल सिद्धांत को लिखिए । 3

(ख) एक यौगिक जिसका अणु सूत्र $C_9H_{10}O_2$ है, निम्नलिखित अवरक्त, एन.एम.आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्रदर्शित करता है :

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम : m/z 150 (M^+), 91, 43

अवरक्त : 1740, 1220, 1600 – 1400, 749 और

697 cm^{-1}

एन.एम.आर. (δ , $CDCl_3$) : 1.96 (s, 3H), 5.0 (s, 2H),

7.22 (s, 5H)

उपर्युक्त आँकड़ों के आधार पर, इस अणु की सम्भव संरचना ज्ञात कीजिए । 7

7. (क) निम्नलिखित में से किन्हीं दो पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए : $2 \times 3 = 6$

(i) प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन

(ii) $n \rightarrow \pi^*$ और $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों पर विलायक का प्रभाव

(iii) मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास

(ख) प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति के बीच अंतर की व्याख्या कीजिए । 4