

No. of Printed Page : 10

00122

CHE-10

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination, 2019

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 calculator is allowed.

$$\beta_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}; \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}; \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}; \quad e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

1. (a) Derive the term symbol for the possible spectroscopic states of carbon. [5]
- (b) The staggered conformation of ethane has S_6 improper axis of symmetry. Illustrate the operations involved. [3]
- (c) Calculate the energy (in Joules) associated with a radiation of wavelength, $\lambda = 460\text{nm}$. [2]
2. (a) The rotational constants of $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C } ^{16}\text{O}$ are 1.92118 cm^{-1} and 1.83669 cm^{-1} , respectively.

Given that the atomic masses of ^{12}C and ^{16}O are, respectively 12 and 15.9994 find the atomic mass of ^{13}C . [4]

(b) Give reasons for the following : [3]

(i) The $>\text{C}=\text{O}$ group frequency in acyl chlorides is higher than that in alkyl esters.

(ii) The $>\text{C}=\text{O}$ group frequency in methyl acetate is less than that in phenyl acetate.

(c) Predict the shape of PCl_3 using VSEPR theory. Draw its structure. [3]

3. (a) HCl molecule shows an IR absorption at 2890 cm^{-1} . Determine its force constant and maximum displacement for $\nu = 3$. Given that the atomic masses of H and Cl are $1 \times 10^{-3}\text{ kg}$ and $35.5 \times 10^{-3}\text{ kg}$, respectively. [4]

(b) The two peaks at 2349 and 667 cm^{-1} in the IR spectrum of CO_2 are found to be absent in Raman spectrum while the peak at 1340 cm^{-1} is Raman active only. Explain by assigning the peaks to respective modes of vibration. [3]

- (c) What are Stokes and anti-Stokes lines ? Why is the intensity of Stokes lines generally greater than that of anti-stokes lines ? [3]
4. (a) Name the sources used for the following spectrophotometric techniques : [2]
- (i) Microwave
 - (ii) Infrared
 - (iii) Raman
 - (iv) Ultraviolet
- (b) State Franck - Condon principle. [2]
- (c) The absorbance of an aqueous solution of a substance X at 600nm is found to be 0.45. Calculate the molar absorption coefficient if its concentration is 1×10^{-4} M. What will be the transmittance of 7.5×10^{-5} M solution of this substance ? Path length, $l = 1$ cm. [3]
- (d) KMnO_4 and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ are intensely coloured though there is no possibility of d-d transition in them. Explain. [3]

5. (a) Name the reference standard used in NMR spectroscopy. Give reasons for its choice. [3]
- (b) Draw and explain the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. [4]
- (c) Discuss the sample handling techniques for gases and solids for study in the IR region. [3]
6. (a) Explain the origin of peaks at m/z 114, 85, 71, 57 in the mass spectrum of *n*-octane. [3]
- (b) Predict the number of components and their intensities in the ESR spectrum of $^{\bullet}\text{C}_6\text{H}_6^-$. Draw its ESR spectrum. [4]
- (c) The specimen of ZnO shows a strong ESR line at frequency of 9.45 GHz. Calculate the *g* value of the line. [3]
7. (a) What is McLafferty rearrangement? Explain using a suitable example. [3]
- (b) Give the expression for Boltzmann distribution and explain the physical significance of the terms appearing in it. [2]

(c) A compound having molecular formula C_4H_8O shows the following spectral data : [5]

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

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

UV spectrum, λ_{max} : 274nm

1H -NMR spectrum, ($\delta, CDCl_3$) : 1.0 (t, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.47 (q, 2H).

Arrive at the structure of this compound using the above spectral data and explain the spectral data.

----- X -----

विज्ञान स्नातक (बी.एससी.)

सत्रांत परीक्षा, 2019

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 अप्रोग्रामीय वैज्ञानिक कैलकुलेटर्स के प्रयोग करने की अनुमति है।

$\beta_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$; $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$; $c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$; $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

1. (क) कार्बन की संभावित स्पेक्ट्रमी अवस्थाओं के लिए पद-प्रतीक व्युत्पन्न कीजिए। [5]
- (ख) एथेन के अंतरित संरूपण में s_p व्यामिश्र सममिति अक्ष होता है। इसमें निहित संक्रियाओं को चित्र द्वारा समझाइए। [3]
- (ग) तरंगदैर्घ्य, $\lambda = 460 \text{ nm}$ वाले विकिरण की जूल मात्रकों में ऊर्जा परिकलित कीजिए। [2]

2. (क) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ और $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ के घूर्णन स्थिरांक क्रमशः 1.92118 cm^{-1} और 1.83669 cm^{-1} हैं। यदि ^{12}C और ^{16}O के परमाणु द्रव्यमान क्रमशः 12 और 15.9994 हों, तो ^{13}C का परमाणु द्रव्यमान परिकलित कीजिए। [3]
- (ख) निम्नलिखित के लिए कारण बताइए : [3]
- (i) ऐसिल क्लोराइडों में $>\text{C}=\text{O}$ समूह आवृत्ति, ऐल्किल एस्टरों की $>\text{C}=\text{O}$ समूह आवृत्ति, से अधिक होती है।
- (ii) मेथिल ऐसीटेट में $>\text{C}=\text{O}$ समूह आवृत्ति, फेनिल ऐसीटेट की $>\text{C}=\text{O}$ समूह आवृत्ति से कम होती है।
- (ग) वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धांत के उपयोग द्वारा PCl_3 के आकार का अनुमान लगाइए। इसकी संरचना भी आरेखित कीजिए।
3. (क) HCl अणु अवरक्त स्पेक्ट्रम में 2890 cm^{-1} पर अवशोषण प्रदर्शित करता है। इसके लिए बल-नियतांक और $\nu = 3$ के लिए अधिकतम विस्थापन परिकलित कीजिए। यह दिया गया है कि H और Cl के परमाणु द्रव्यमान क्रमशः 1×10^{-3} kg और 35.5×10^{-3} kg हैं।
- (ख) CO_2 के अवरक्त स्पेक्ट्रम में 2349 और 667 cm^{-1} पर

पाए जाने वाले दो शिखर उसके रोमन स्पेक्ट्रम में अनुपस्थित होते हैं जबकि अवरक्त स्पेक्ट्रम में अनुपस्थित 1340 cm^{-1} वाला शिखर रमन स्पेक्ट्रम में सक्रिय होता है। कंपनी की संगत विधाओं को बताते हुए इन शिखरों की व्याख्या कीजिए। [3]

(ग) स्टोक्स और प्रतिस्टोक्स रेखाएँ क्या होती हैं ? सामान्यतया प्रतिस्टोक्स रेखाओं की अपेक्षा स्टोक्स रेखाओं की तीव्रता अधिक क्यों होती है ? [3]

4. (क) निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी तकनीकों के लिए प्रयुक्त स्रोतों के नाम बताइए : [2]

(i) सूक्ष्म तरंग

(ii) अवरक्त

(iii) रमन

(iv) पराबैंगनी

(ख) फ्रैंक-कॉन्डन सिद्धांत लिखिए। [2]

(ग) किसी पदार्थ X के जलीय विलयन का 600 nm पर अवशोषणांक 0.45 प्राप्त होता है। यदि इसकी सांद्रता $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ हो, तो मोलर अवशोषण स्थिरांक परिकलित

कीजिए। इस पदार्थ के $7.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ विलयन की पारगम्यता क्या होगी ? पथ-लंबाई $l = 1 \text{ cm}$ है।

(घ) KMnO_4 और $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ गहरे रंग वाले यौगिक होते हैं यद्यपि उनमें d-d संक्रमण की संभावना नहीं है। व्याख्या कीजिए। [3]

5. (क) एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त संदर्भ मानक का नाम बताइए। इसके चयन के लिए कारण भी दीजिए। [3]

(ख) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ के ^1H -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम को आरेखित कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए। [4]

(ग) अवरक्त क्षेत्र में अध्ययन के लिए गैसों और ठोसों के लिए प्रतिदर्श हस्तन तकनीकों की चर्चा कीजिए। [3]

6. (क) n-आक्टेन के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में m/z 114, 85, 71, और 57 पर प्रदर्शित शिखरों की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए। [3]

(ख) $\cdot\text{C}_6\text{H}_6^-$ के इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम में घटकों की संख्या और उनकी तीव्रताओं की प्रागुक्ति कीजिए। इसके इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम को भी आरेखित कीजिए। [4]

(ग) ZnO का एक प्रतिदर्श 9.45 GHz आवृत्ति पर प्रबल इ.एस.आर. रेखा प्रदर्शित करता है। इस रेखा का g मान परिकलित कीजिए। [3]

7. (क) मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास क्या होता है ? उचित उदाहरण द्वारा व्याख्या कीजिए। [3]
- (ख) बोल्ट्समान वितरण का व्यंजक लिखिए और उसमें आने वाले पदों की भौतिक सार्थकता की व्याख्या कीजिए। [2]
- (ग) एक यौगिक जिसका C_4H_8O अणु सूत्र है, निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आंकड़े प्रदर्शित करता है : [5]

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम (m/z) : 72, 57, 43

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

पराबैंगनी स्पेक्ट्रम, λ_{max} : 274nm

1H -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम, ($\delta, CDC l_3$) : 1.0 (त्रिक, 3H), 2.20 (एकक, 3H), 2.47 (चतुष्क, 2H).

इन स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर इस यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए और एपेक्ट्रमी आँकड़ों की व्याख्या कीजिए।

----- x -----