

BACHELOR OF SCIENCE (B. SC.)

Term-End Examination

June, 2023

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/Scientific calculators is allowed.

$$\beta_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{JT}^{-1},$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{Js}, c = 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}.$$

1. (a) Derive the term symbol for the D state of hydrogen atom. 3
- (b) Explain improper rotation about an axis using staggered conformation of ethane. 2
- (c) Using VSEPR theory, find the shape of PF_5 molecule. 3

- (d) Which of the following molecules would exhibit rotational spectrum ? 2

HF, H₂, CO₂, NO

2. (a) From the rotational spectra of ¹⁴NO and ¹⁵NO, it was found that $\frac{B}{B'} = 1.0361$, where B and B' are rotational constants for ¹⁴NO and ¹⁵NO, respectively. Calculate the atomic mass of ¹⁵N if the masses of ¹⁴N and O are 14.004 a.m.u. and 15.999 a.m.u., respectively. 3
- (b) Calculate the force constant for HCl if it absorbs at 2886 cm⁻¹. Given that $\mu = 1.63 \times 10^{-27}$ kg. 3
- (c) Using $m_1 r_1 = m_2 r_2$, derive $r_2 = \frac{m_1 r}{(m_1 + m_2)}$, where $r = r_1 + r_2$. 2
- (d) How many normal modes of vibrations does H₂O molecule have ? Out of these, how many are (i) stretching and (ii) bending modes ? 2

3. (a) Explain the following : 3
- (i) The IR frequency of $\text{>C} = \text{O}$ group in acyl chlorides is higher than that in alkyl esters.
- (ii) The IR frequency of $\text{>C} = \text{O}$ group in methyl acetate is less than that in phenyl acetate.
- (b) Discuss the origin of Stokes and anti-Stokes lines in Raman spectrum. Why are anti-Stokes lines generally weaker in intensity than Stokes lines ? 3
- (c) The following table gives the data obtained from IR and Raman spectra of N_2O : 4

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IR	Raman
589	Strong; PQR band	—
1285	Very strong; PR band	Very strong
2224	Very strong; PR band	Strong

Establish the structure of N_2O .

4. (a) What is Franck-Condon's principle ? What kind of electronic spectrum is expected when $R'_e = R_e$? Explain using suitable diagram. 3
- (b) Explain the difference between intersystem crossing and internal conversion. 3
- (c) Explain the various types of electronic transition that can occur in an organic molecule. Use an appropriate diagram. 4
5. (a) Discuss the effect of solvents on $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions in UV spectrum. 4
- (b) Explain the following terms : 3
- (i) Chromophore
- (ii) Bathochromic shift
- (c) Discuss the origin of peaks at m/z 86, 71 and 43 in the mass spectrum of 2-methylpentane. 3

6. (a) HgS and KMnO_4 are intensely colored though there is no possibility of $d-d$ transitions in them. Explain. 2
- (b) Name the radiation sources used in IR and Raman spectroscopy. 2
- (c) Discuss the method of handling liquid sample for IR spectroscopy. 2
- (d) Draw a block diagram of a spectrometer and explain the role of various components in it. 4
7. (a) Draw and explain the high resolution NMR spectrum of ethanol. 2
- (b) The benzene anion has $g = 2.0025$. At what magnetic induction, B_z would its spectral line be centered at a frequency of 9.4 GHz ? 2
- (c) A compound having molecular formula $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ shows the following data : 6

UV (nm) : 274

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

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

NMR (δ) : 1.0 (triplet, 3H)

2.47 (quartet, 2H)

2.20 (singlet, 3H)

Predict the structure of the compound and relate the spectral data to various units present in the compound.

CHE-10

विज्ञान स्नातक (बी. एस-सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2023

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/वैज्ञानिक कैल्कुलेटर्स के पयोग की अनुमति है।

$$\beta_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1},$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}, c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

1. (क) हाइड्रोजन परमाणु की D अवस्था के लिए

पद-प्रतीक व्युत्पन्न कीजिए। 3

(ख) एथेन के सांतरित कॉन्फार्मेशन का उपयोग करते

हुए घूर्णन के व्यामिश्र अक्ष की व्याख्या कीजिए। 2

(ग) वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धान्त द्वारा PF_5 अणु की
आकृति ज्ञात कीजिए। 3

(घ) निम्नलिखित में से कौन-से अणु घूर्णन स्पेक्ट्रम
दर्शाएँगे ? 2

HF, H₂, CO₂, NO

2. (क) ^{14}NO और ^{15}NO के घूर्णन स्पेक्ट्रमों से

$\frac{B}{B'} = 1.0361$ ज्ञात हुआ, जहाँ B और B'

क्रमशः ^{14}NO और ^{15}NO के घूर्णन स्थिरांक हैं।

यदि ^{14}N और O के परमाणु द्रव्यमान क्रमशः

14.004 a.m.u. और 15.999 a.m.u. हों, तो ^{15}N

का परमाणु द्रव्यमान ज्ञात कीजिए। 3

(ख) HCl का बल स्थिरांक परिकलित कीजिए, यदि

यह 2886 cm^{-1} पर अवशोषण करता हो।

दिया गया है : $\mu = 1.63 \times 10^{-27} \text{ kg}$ । 3

(ग) $m_1 r_1 = m_2 r_2$ का उपयोग करके $r_2 = \frac{m_1 r}{(m_1 + m_2)}$

व्युत्पन्न कीजिए, जहाँ $r = r_1 + r_2$ । 2

(घ) H_2O अणु की कितनी कम्पन की सामान्य विधाएँ होती हैं ? इनमें से कितनी (i) तनन और कितनी (ii) बंकन विधाएँ हैं ? 2

3. (क) निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए : 3

(i) अवरक्त स्पेक्ट्रम में ऐसिल क्लोराइडों में $>C=O$ समूह की आवृत्ति ऐल्किल एस्टर्स में $>C=O$ समूह की आवृत्ति से उच्चतर होती है।

(ii) अवरक्त स्पेक्ट्रम में, मेथिल ऐसीटेट में $>C=O$ समूह की आवृत्ति, फेनिल ऐसीटेट में $>C=O$ समूह की आवृत्ति से कम होती है।

(ख) रमन स्पेक्ट्रम में, स्टोक्स और प्रति-स्टोक्स रेखाओं की उत्पत्ति की चर्चा कीजिए। प्रति-स्टोक्स रेखाएँ सामान्यतः तीव्रता में स्टोक्स रेखाओं की तुलना में दुर्बल क्यों होती हैं ? 3

(ग) निम्नलिखित सारणी में N_2O के लिए अवरक्त और रमन स्पेक्ट्रमों में प्राप्त आँकड़े दिए गए हैं :4

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	अवरक्त	रमन
589	प्रबल PQR बैंड	—
1285	अत्यंत प्रबल PR बैंड	अत्यंत प्रबल
2224	अत्यंत प्रबल PR बैंड	प्रबल

N_2O की संरचना स्थापित कीजिए।

4. (क) फ्रैंक-कॉण्डन सिद्धान्त क्या होता है ? जब $R'_e = R_e$ हो, तो किस प्रकार का इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम अपेक्षित होता है ? उचित चित्र द्वारा व्याख्या कीजिए। 3
- (ख) अंतरा निकाय लंघन और आंतरिक रूपांतरण में अन्तर की व्याख्या कीजिए। 3
- (ग) किसी कार्बनिक यौगिक में विभिन्न प्रकार के हो सकने वाले इलेक्ट्रॉनिक सक्रमणों की व्याख्या कीजिए। उचित चित्र का उपयोग कीजिए। 4

5. (क) पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में $\pi \rightarrow \pi^*$ और $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों पर विलायक के प्रभाव की चर्चा कीजिए। 4
- (ख) निम्नलिखित पदों की परिभाषा दीजिए : 3
- (i) वर्णमूलक
- (ii) वर्णोत्कर्षी सृष्टि
- (ग) 2-मेथिलपेन्टेन के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में m/z 86, 71 और 43 पर प्राप्त शिखरों की उत्पत्ति की चर्चा कीजिए। 3
6. (क) HgS और KMnO_4 का रंग अत्यधिक गहरा होता है हालांकि उनमें $d-d$ संक्रमणों की कोई संभावना नहीं होती है। व्याख्या कीजिए। 2
- (ख) अवरक्त और रमन स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त विकिरण के स्रोतों के नाम लिखिए। 2
- (ग) अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी के द्रव प्रतिदर्श के प्रतिचयन की विधि की चर्चा कीजिए। 2
- (घ) एक स्पेक्ट्रममापी का खंड आरेख बनाइए और उसके विभिन्न घटकों के कार्य की व्याख्या कीजिए। 4

7. (क) एथेनॉल के उच्च विभेदन एन. एम. आर. को आरेखित कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए। 2
- (ख) बेन्जीन ऋणायन का $g = 2.0025$ है। किस चुम्बकीय प्रेरण, B_z पर इसकी स्पेक्ट्रमी रेखा 9.4 GHz आवृत्ति पर केन्द्रित होगी ? 2
- (ग) अणु सूत्र C_4H_8O वाला एक यौगिक निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े दर्शाता है : 6
- पराबैंगनी (nm) : 274
- अवरक्त (cm^{-1}) : 1716, 2941 - 2857, 1460
- द्रव्यमान (m / z) : 72, 57, 43
- एन. एम. आर. (δ) : 1.0 (त्रिक, 3H),
 2.47 (चतुष्क, 2H),
 2.20 (एकक, 3H)
- यौगिक की संरचना बताइए और यौगिक में उपस्थित इकाइयों के साथ सम्बन्धित कीजिए।