

**BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)****Term-End Examination****June, 2015****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.*

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

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

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

$$\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

1. (a) The vibration of a diatomic molecule is anharmonic in nature. Draw the typical diagram of potential energy of a diatomic molecule and compare it with that of a harmonic vibrator.

2

(b) Explain what do you understand by the following : 3

(i) Fundamental transition

(ii) Overtone transition

(iii) Hot band

(c) The vibrational energy levels of CO molecule are given by

$$E_V / \text{J mol}^{-1} = 25940 \left( V + \frac{1}{2} \right) - 152 \left( V + \frac{1}{2} \right)^2,$$

where V is vibrational quantum number.

Calculate the following for the CO molecule : 5

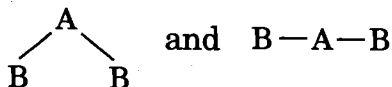
(i) Fundamental vibration frequency

(ii) Anharmonicity constant

(iii) Zero point energy

(iv) The energy of the first overtone

2. (a) How can you differentiate between the following two structures using IR and Raman spectra : 3



- (b) The infrared spectrum of pure liquid 1-butanol has a single broad band between  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ . When it is diluted with  $\text{CCl}_4$ , it shows an additional band near  $3650 \text{ cm}^{-1}$ . Explain the reason. 2
- (c) Explain the appearance of Rayleigh and Raman lines from the quantum viewpoint. 3
- (d) How do intensities of Stokes and anti-Stokes lines compare with each other in vibration Raman spectra ? 2
3. (a) What information can be derived from a rotational spectrum ? 2
- (b) What is meant by degeneracy ? Calculate degeneracy for the  $J = 0, 1, 2$  rotational energy levels. 2
- (c) The first rotational absorption of  $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$  is found to occur at  $3.8424 \text{ cm}^{-1}$  and that of  $^{13}\text{C } ^{16}\text{O}$  at  $3.6734 \text{ cm}^{-1}$ . Assuming molar masses of  $^{16}\text{O}$  and  $^{12}\text{C}$  as  $15.9994 \text{ g mol}^{-1}$  and  $12.0000 \text{ g mol}^{-1}$ , respectively, calculate the molar mass of  $^{13}\text{C}$ . 3

- (d) (i) Predict the shape of  $\text{PCl}_5$  molecule using VSEPR theory. 3
- (ii) How many lone pairs of electrons are there on the central atom ?
- (iii) What are the symmetry elements present in it ? 3
4. (a) What do you understand by magnetically active and inactive nuclei ? 2
- (b) Explain how chemical shift varies with magnetic field. 2
- (c) The benzene radical anion  $\cdot\text{C}_6\text{H}_6^-$  has a g-value of 2.0025. At what field would you search for resonance in a spectrometer operating at 9.302 GHz ? 3
- (d) Draw the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of ethyl bromide and explain the peaks and their splitting pattern. 3
5. (a)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  has a square planar structure. State the name of the two proper axes of symmetry. 1
- (b) Both  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$  are linear. Which of the two can exhibit pure rotational spectrum and why ? 2
- (c) Define term-symbol. What is the term-symbol for  $\text{He}_2^+$  ? 3

(d) Write short notes on any *two* of the following : 4

- (i) Fluorescence
- (ii) Pre-dissociation
- (iii) Zeeman effect

6. (a) State and explain Franck - Condon principle. 3

(b) What is the difference between hyperchromic and hypochromic effects ? 2

(c)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  exhibits  $n \rightarrow \pi^*$  transition in basic medium but not in acidic medium. Explain. 1

(d) The absorption spectrum of  $\text{I}_2$  vapour consists of a series of bands which terminate in a continuous absorption at 499.5 nm.  $\text{I}_2$  molecule in upper state dissociates into an atom in its ground state and one with an excitation energy of 90.79  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Calculate the dissociation energy of  $\text{I}_2$  in its ground electronic state. 4

7. (a) Calculate  $m/z$  values for  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{OCH}_3^+$  and  $\text{OCCH}_3^+$ . 3

(b) Draw a block diagram of a single beam infrared spectrometer. 2

- (c) A compound shows the following spectral data :

Mass : ( $m/z$ )  $M^+$  (84), 56, 41

IR : ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2900, 1450

NMR : ( $\delta$ ) 1.42

Predict the structure of the compound and assign the spectral data to the structural units present in the molecule.

5

\_\_\_\_\_

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 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 नॉन-प्रोग्रामीय साइंटिफिक कैल्कुलेटर्स के प्रयोग की अनुमति है।

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

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

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

$$\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

1. (क) किसी द्विपरमाणुक अणु के कंपन की अप्रसंवादी प्रकृति है। इस द्विपरमाणुक अणु का स्थितिज ऊर्जा आरेख बनाइए और उसकी तुलना प्रसंवादी कंपन वाले द्विपरमाणुक अणु के स्थितिज ऊर्जा आरेख से कीजिए। 2

(ख) व्याख्या कीजिए कि आप निम्नलिखित से क्या समझते हैं :

3

- (i) मूल संक्रमण
- (ii) अधिस्वरक संक्रमण
- (iii) तप्त बैंड

(ग) CO अणु के कंपन ऊर्जा स्तर निम्नलिखित द्वारा दिए जाते हैं :

$$E_V / \text{J mol}^{-1} = 25940 \left( V + \frac{1}{2} \right) - 152 \left( V + \frac{1}{2} \right)^2,$$

जहाँ V कंपनिक क्वांटम संख्या है ।

CO अणु के लिए निम्नलिखित को परिकल्पित कीजिए :

5

- (i) मूल कंपन आवृत्ति
- (ii) अप्रसंवादिता स्थिरांक
- (iii) शून्य बिन्दु ऊर्जा
- (iv) प्रथम अधिस्वरक की ऊर्जा

2. (क) अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों के उपयोग से आप निम्नलिखित दो संरचनाओं में किस प्रकार अंतर करेंगे :

3





(ख) 1-ब्यूटेनॉल के शुद्ध द्रव के अवरक्त स्पेक्ट्रम में  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  के बीच एक विस्तृत बैंड प्रदर्शित होता है। जब इसे  $\text{CCl}_4$  के साथ तनु किया जाता है, तो अवरक्त स्पेक्ट्रम में एक और बैंड  $3650 \text{ cm}^{-1}$  के पास प्रदर्शित होता है। इसके कारण की व्याख्या कीजिए। 2

(ग) क्वांटम सिद्धान्त के अनुसार रैले और रामन रेखाओं के प्रदर्शित होने की व्याख्या कीजिए। 3

(घ) कंपनिक रामन स्पेक्ट्रम में स्टोक्स और प्रति-स्टोक्स रेखाओं की आपेक्षिक तीव्रताओं की तुलना कीजिए। 2

3. (क) घूर्णन स्पेक्ट्रम से क्या जानकारी प्राप्त की जा सकती है? 2

(ख) अपभ्रंशता का क्या अर्थ है?  $J = 0, 1, 2$  वाले घूर्णन ऊर्जा स्तरों की अपभ्रंशता परिकलित कीजिए। 2

(ग)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  के लिए प्रथम घूर्णन अवशोषण  $3.8424 \text{ cm}^{-1}$  पर प्रदर्शित होता है जबकि  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  के लिए  $3.6734 \text{ cm}^{-1}$  पर। यह मानते हुए कि  $^{16}\text{O}$  और  $^{12}\text{C}$  के लिए मोलर द्रव्यमान क्रमशः  $15.9994 \text{ g mol}^{-1}$  और  $12.0000 \text{ g mol}^{-1}$  हैं,  $^{13}\text{C}$  का मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिए। 3

- (घ) (i) वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धान्त के उपयोग द्वारा  $\text{PCl}_5$  अणु की आकृति बताइए ।
- (ii) केन्द्रीय परमाणु पर कितने एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हैं ?
- (iii) इसमें कौन-कौन-से सममिति तत्त्व उपस्थित हैं ? 3
4. (क) चुम्बकीय और अचुम्बकीय नाभिकों से आप क्या समझते हैं ? 2
- (ख) व्याख्या कीजिए कि रासायनिक सृति किस प्रकार चुम्बकीय क्षेत्र के साथ परिवर्तित होती है । 2
- (ग) बेन्ज़ीन मूलक ऋणायन  $\cdot\text{C}_6\text{H}_6^-$  के लिए  $g$  का मान 2.0025 है । 9.302 GHz पर कार्य कर रहे स्पेक्ट्रोमामी में अनुनाद किस क्षेत्र पर प्रदर्शित होगा ? 3
- (घ) एथिल ब्रोमाइड के  $^1\text{H}$ -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम का आरेख बनाइए तथा प्रदर्शित शिखरों और उनके विपाटन पैटर्न की व्याख्या कीजिए । 3
5. (क)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  की वर्ग समतली संरचना है । इसमें उपस्थित दो उपयुक्त सममिति अक्षों के नाम बताइए । 1
- (ख)  $\text{CO}_2$  और  $\text{CO}$  दोनों रेखीय हैं । दोनों में से कौन-सा शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकता है और क्यों ? 2
- (ग) पद-प्रतीक की परिभाषा दीजिए ।  $\text{He}_2^+$  का क्या पद-प्रतीक होता है ? 3

- (घ) निम्नलिखित में से किन्हीं दो पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए : 4
- (i) प्रतिदीप्ति
- (ii) पूर्व-वियोजन
- (iii) ज़ेमान प्रभाव

6. (क) फ्रांक - कॉन्डन सिद्धांत लिखिए और उसकी व्याख्या कीजिए । 3

(ख) वर्णातिशायी और अववर्णी प्रभावों के बीच क्या अंतर है ? 2

(ग)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  क्षारीय माध्यम में  $n \rightarrow \pi^*$  संक्रमण प्रदर्शित करता है लेकिन अम्लीय माध्यम में नहीं । व्याख्या कीजिए । 1

(घ) आयोडीन गैस (वाष्प) के अवशोषण स्पेक्ट्रम में बैंडों की श्रेणी है और उसके लिए सांतत्यक अवशोषण सीमा 499.5 nm पर प्राप्त होती है । ऊपरी अवस्था में  $\text{I}_2$  अणु के वियोजन से एक परमाणु मूल अवस्था में प्राप्त होता है और दूसरा  $90.79 \text{ kJ mol}^{-1}$  उत्तेजन ऊर्जा वाला होता है । मूल इलेक्ट्रॉनिक अवस्था में  $\text{I}_2$  की वियोजन ऊर्जा परिकलित कीजिए । 4

7. (क)  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{OCH}_3^+$  और  $\text{OCCH}_3^+$  के लिए  $m/z$  मान परिकलित कीजिए । 3

(ख) एकल किरणपुंज अवरक्त स्पेक्ट्रममापी का खंड आरेख बनाइए । 2

(ग) एक यौगिक के लिए निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्राप्त हुए :

द्रव्यमान : ( $m/z$ )  $M^+$  (84), 56, 41

अवरक्त : ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2900, 1450

एन.एम.आर. : ( $\delta$ ) 1.42

यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए और स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के लिए उत्तरदायी अणु में उपस्थित संरचनात्मक इकाइयों की व्याख्या कीजिए ।

5