No. of Printed Pages : 8

CHE-10

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination

December, 2017

00701

CHEMISTRY

CHE-10 : SPECTROSCOPY

Time : 2 hours *Maximum Marks : 50*

Note :

*(i) Attempt any **five** questions.*

(ii) All questions carry equal marks.

(iii) Use of log tables and non-programmable scientific calculators is allowed.

Planck's constant, $h = 6{\cdot}626 \times 10^{-34}$ Js,

$c = 2{\cdot}998 \times 10^{8}$ ms^{-1}

1. (a) List the number of rotational and vibrational degrees of freedom for CO_2 and CH_4. *4*

(b) Calculate the reduced mass and moment of inertia of $^{2}D\ ^{35}Cl$.

Given that

$r = 1{\cdot}274 \times 10^{-10}$ m,

Mass of $^{35}Cl = 58{\cdot}06 \times 10^{-27}$ kg and

Mass of $^{2}D = 3{\cdot}344 \times 10^{-27}$ kg. *3*

(c) The energy difference between two levels in the IR spectrum is 5×10^{-19} J. Calculate, at 300 K, the ratio of number of molecules in these two levels.

Given that $k = 1{\cdot}38 \times 10^{-23}$ JK^{-1}. *3*

2. (a) Identify the symmetry elements of CH_3Cl.

(i) Can it exhibit pure rotational spectrum ?

(ii) Can it be optically active ? *4*

(b) Explain the origin of two D-lines in the atomic spectrum of Na. Draw a neatly labelled diagram to show the transitions involved. *4*

(c) Explain why CO is microwave active while the isoelectronic molecule N_2 is microwave inactive. *2*

3. (a) A strong absorption band in the IR region is observed at $\bar{\nu} = 2170$ cm^{-1} for $^{12}C\,^{16}O$. Assuming it as a harmonic oscillator, calculate its fundamental frequency, ν in units of inverse seconds and zero point energy in joules. *4*

(b) Discuss the effect of hydrogen bonding on IR absorption frequency. Comment whether dilution of the sample affects the spectral pattern in case of molecules that exhibit H-bonding. *4*

(c) What are the selection rules for

(i) a harmonic oscillator to show vibrational spectrum ?

(ii) an anharmonic oscillator to show vibrational spectrum ? 2

4. (a) (i) State the mutual exclusion principle. 2

(ii) A_2X_2 exhibits two IR bands and three Raman bands; none of them occur at the same wave number. Further, one of the IR bands shows a simple PR structure. Comment on the structure of A_2X_2. 2

(b) What are Rayleigh, Stokes and anti-Stokes lines ? Is the intensity of Stokes lines different from that of anti-Stokes lines ? Explain. 3

(c) Explain the McLafferty rearrangement with the help of a suitable example. 3

5. (a) State the Franck-Condon principle. What do you understand by the phrase "electronic transitions are vertical" ? 3

(b) Draw a block diagram of a single beam infrared spectrometer. 3

(c) State the selection rules that apply in the electronic transitions of diatomic molecules. 4

6. (a) In NMR spectra, the proton of an alkyne appears upfield in the range δ 1·5 – 3·5, whereas aromatic protons appear downfield in the range δ 6 – 9. Explain. *4*

(b) Draw the NMR spectrum of *N,N*-dimethylnitrosoamine at low and high temperatures. Why are they different ? *4*

(c) Which of the following would show an ESR spectrum and why ? *2*

(i) $^{\bullet}CH_3$ (ii) N_2 (iii) CO_2 (iv) $^{\bullet}C_6H_6^-$

7. (a) Discuss the chemical ionization method used in mass spectrometers. *2*

(b) Draw the ESR spectrum of a deuterium atom and explain the origin of lines. *3*

(c) The following spectral data is obtained for a compound X. Find its structure. *5*

Mol. wt :	108 (it is not an acidic compound)
UV :	λ_{max} at 254 nm and 202 nm
IR :	3420, 3064, 1500 and 1455 cm^{-1}
NMR : (δ, $CDCl_3$) :	3·85 (*s*, 1H), 4·55 (*s*, 2H) and 7·25 (*s*, 5H)
Mass :	*m/z* 108 (M^+), 107, 77 and 51

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

दिसम्बर, 2017

रसायन विज्ञान

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रमिकी

समय : 2 घण्टे *अधिकतम अंक : 50*

नोट :

*(i) किन्हीं **पाँच** प्रश्नों के उत्तर दीजिए ।*

(ii) सभी प्रश्नों के अंक समान हैं ।

(iii) लॉग सारणियों तथा अप्रोग्रामीय वैज्ञानिक कैल्कुलेटरों के प्रयोग करने की अनुमति है ।

प्लांक नियतांक, $h = 6{\cdot}626 \times 10^{-34}$ Js,

$c = 2{\cdot}998 \times 10^{8}$ ms^{-1}

1. (क) CO_2 और CH_4 के लिए घूर्णी और कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या सूचीबद्ध कीजिए । *4*

(ख) $^{2}D\,^{35}Cl$ के लिए समानीत द्रव्यमान और जड़त्व आघूर्ण परिकलित कीजिए ।

दिया गया है कि

$r = 1{\cdot}274 \times 10^{-10}$ m,

^{35}Cl का द्रव्यमान $= 58{\cdot}06 \times 10^{-27}$ kg और

^{2}D का द्रव्यमान $= 3{\cdot}344 \times 10^{-27}$ kg. *3*

(ग) अवरक्त स्पेक्ट्रम में दो ऊर्जा-स्तरों के मध्य ऊर्जा-अंतर 5×10^{-19} J है । 300 K पर, इन दो स्तरों में अणुओं की संख्या का अनुपात परिकलित कीजिए ।
दिया गया है कि $k = 1{\cdot}38 \times 10^{-23}\ JK^{-1}$. 3

2. (क) CH_3Cl के लिए सममिति तत्त्वों की पहचान कीजिए ।
(i) क्या यह शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम दर्शा सकता है ?
(ii) क्या यह ध्रुवण घूर्णक हो सकता है ? 4

(ख) Na के परमाणु स्पेक्ट्रम में दो D-रेखाओं की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए । निहित संक्रमणों को दर्शाने के लिए स्वच्छ नामांकित चित्र आरेखित कीजिए । 4

(ग) व्याख्या कीजिए कि CO सूक्ष्म तरंग सक्रिय है जबकि इसका समइलेक्ट्रॉनी अणु N_2 सूक्ष्म तरंग निष्क्रिय है । 2

3. (क) $^{12}C\ ^{16}O$ के लिए अवरक्त क्षेत्र में $\bar{\nu} = 2170\ cm^{-1}$ पर प्रबल अवशोषण बैंड प्रदर्शित होता है । इसे आवर्ती दोलक मानते हुए इसकी सेकंड$^{-1}$ मात्रकों में मूल आवृत्ति, ν और जूल में शून्य बिन्दु ऊर्जा परिकलित कीजिए । 4

(ख) अवरक्त अवशोषण आवृत्ति पर हाइड्रोजन आबंधन के प्रभाव की चर्चा कीजिए । टिप्पणी कीजिए कि क्या हाइड्रोजन आबंधन प्रदर्शित करने वाले अणुओं के प्रतिदर्श का तनूकरण करने पर स्पेक्ट्रम का पैटर्न बदलेगा । 4

(ग) (i) किसी सरल आवर्ती दोलक के लिए कम्पनिक स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करने के लिए क्या वरण नियम हैं ?

(ii) किसी अप्रसंवादी दोलक के लिए कम्पनिक स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करने के लिए क्या वरण नियम हैं ? 2

4. (क) (i) परस्पर अपवर्जन सिद्धांत लिखिए । 2

(ii) A_2X_2 दो अवरक्त बैंड और तीन रामन बैंड प्रदर्शित करता है, जिनमें से कोई भी एक तरंग-संख्या पर प्रदर्शित नहीं होता है । इसके अतिरिक्त, इनमें से एक अवरक्त बैंड सरल PR संरचना प्रदर्शित करता है । A_2X_2 की संरचना पर टिप्पणी कीजिए । 2

(ख) रैले, स्टोक्स और प्रतिस्टोक्स रेखाएँ क्या होती हैं ? क्या स्टोक्स रेखाओं की तीव्रता प्रतिस्टोक्स रेखाओं की तीव्रता से भिन्न होती है ? व्याख्या कीजिए । 3

(ग) उपयुक्त उदाहरण की सहायता से मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास की व्याख्या कीजिए । 3

5. (क) फ्रांक-कॉन्डन सिद्धांत लिखिए । "इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण ऊर्ध्वाधर होते हैं" इससे आप क्या समझते हैं ? 3

(ख) एकल किरणपुंज अवरक्त स्पेक्ट्रममापी का खंड आरेख बनाइए । 3

(ग) द्वि-परमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों में प्रयुक्त वरण नियम लिखिए । 4

6. (क) एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में ऐल्काइन प्रोटॉन उच्च क्षेत्र की ओर δ 1·5 – 3·5 के परास में प्रदर्शित होते हैं जबकि ऐरोमैटिक प्रोटॉन निम्न क्षेत्र की ओर δ 6 – 9 के परास में प्रदर्शित होते हैं । व्याख्या कीजिए । 4

(ख) *N,N*-डाइमेथिलनाइट्रोसोऐमीन का निम्न ताप पर और उच्च ताप पर एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम आरेखित कीजिए । वे भिन्न क्यों होते हैं ? 4

(ग) निम्नलिखित में से कौन-से इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करेंगे और क्यों ? 2

(i) $^{\bullet}CH_3$ (ii) N_2 (iii) CO_2 (iv) $^{\bullet}C_6H_6^-$

7. (क) द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापियों में प्रयुक्त रासायनिक आयनन विधि की चर्चा कीजिए । 2

(ख) ड्यूटीरियम परमाणु का इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम आरेखित कीजिए और रेखाओं की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए । 3

(ग) किसी यौगिक X के लिए निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्राप्त हुए । इसकी संरचना ज्ञात कीजिए । 5

आण्विक द्रव्यमान :	108 (यह एक अम्लीय यौगिक नहीं है)
पराबैंगनी :	λ_{max} = 254 nm और 202 nm
अवरक्त :	3420, 3064, 1500 और 1455 cm^{-1}
एन.एम.आर. : (δ, $CDCl_3$) :	3·85 (*s*, 1H), 4·55 (*s*, 2H) और 7·25 (*s*, 5H)
द्रव्यमान :	*m/z* = 108 (M^+), 107, 77 और 51