

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination

June, 2012

CHEMISTRY

CHE-10 : SPECTROSCOPY

00771

Time : 2 hours

Maximum Marks : 50

Note : Attempt any five questions. All questions carry equal marks. Log tables and non-programmable calculators are permitted.

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

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

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

1. (a) An atom gives rise to an atomic spectrum involving transition from 1P_1 to 1S_0 state. **1+2+2**
- (i) What is the electronic configuration of the atom if its atomic number is less than 10 ?
- (ii) Why is transition not possible between 3P_2 to 1S_0 state ?
- (iii) What are the two transition in atomic spectrum of Na ?
- (b) (i) Give the principle axis for the molecules- XeF_4 and SiF_4 . Also give an explanation about them. **3**

- (ii) Give the symmetry elements and the point group of the molecule NH_3 . 2
2. (a) Give the techniques used for the sampling of solids for IR spectroscopy. 3
- (b) A triatomic molecule has 4 vibrational degrees of freedom. Find the possible structures of this type of molecule. What are the point groups of the two structures? 2+2
- (c) The rotational Raman spectrum of a molecule has equal intensities for Stokes and Anti-Stokes Raman lines but the Stokes and Anti-Stokes Raman vibrational lines have different intensities. Explain. 3
3. (a) The transition from $J=0$ to $J=1$ for HCl takes place at the wave number $\bar{\nu} = 21.18 \text{ cm}^{-1}$. Find the bond length of HCl if atomic masses of H and Cl are, 1 and 35.5 respectively. 4
- (b) Find the rotational level having maximum population if $T=298 \text{ K}$, $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J}$ and $B=20 \text{ cm}^{-1}$. 3
- (c) Explain with examples : 3
- (i) Bathochromic shift
- (ii) Hypochromic shift

4. (a) Give the selection rules for Rotational Raman spectra. 1
- (b) Explain the mutual exclusion rule with suitable example. 3
- (c) The moment of inertia of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ is $4.554 \times 10^{-44} \text{ kg m}^2$. Find the bond distance or the molecule in Picometers. 4
- (d) Draw the block diagram of a Raman spectrometer. 2
5. (a) Explain the following : 2+2+1
- (i) KMnO_4 is coloured even though it has no unpaired electron in the d level.
- (ii) Microwave spectrum is not possible for CO_2 but it is possible for N_2O .
- (iii) Auxochrome.
- (b) Discuss about $n - \pi^*$ and $\pi - \pi^*$ transactions in formaldehyde. 5
6. (a) Distinguish the ^1H -NMR spectra for 1, 1, 2-trichloro ethane and ethyl chloride. 4
- (b) (i) Explain the origin of a 22 line spectrum in the ESR spectrum of a one electron reduction product of $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$ ($I = \frac{7}{2}$ for Co). 2
- (ii) Give the McConnell relationship and calculate ρ for a CH_3 radical. $[a = 2.3 \text{ mT}$ and $Q = 69 \text{ mT}]$. 2

- (iii) Explain the origin of two peaks of similar intensity in the mass spectrum of bromomethane at m/z 94 and 96. 2
7. (a) A compound has the molecular formula $C_9H_{10}O_2$. Its spectral features are as follows : 6
- (i) Mass spectrum : m/z 150(M^+), 91, 43
- (ii) IR spectrum : 1740, 1220, 1600-1400, 749, 697 cm^{-1} .
- (iii) NMR spectrum in chloroform :
 δ , 1.96 (s, 3H), 5.0(s, 2H) and 7.22 (s, 5H). Arrive at the structure of the compound and explain the above spectral data.
- (b) Identify the species with m/z 31 and 45, 4
observed in the mass spectrum of ethanol. Also give the fragmentation pathway for giving these species.
-

विज्ञान स्नातक (बी. एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2012

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 और नॉन-प्रोग्रामीय कैलकुलेटरो के प्रयोग की अनुमति दी जा सकती है।

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

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

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

1. (a) एक परमाणु के लिए $1P_1$ से $1S_0$ संक्रमण से परमाणु स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है। 1+2+2
- (i) यदि परमाणु की परमाणु संख्या 10 से कम हो तो परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्या होगा ?
- (ii) $3P_2$ से $1S_0$ अवस्था में संक्रमण क्यों संभव नहीं है ?
- (iii) सोडियम के परमाणु स्पेक्ट्रम में कौन-से दो संक्रमण होते हैं ?

- (b) (i) XeF_4 और SiF_4 अणु के लिए मुख्य सममिति अक्ष बताइए। उनके बारे में व्याख्या भी कीजिए। 3
- (ii) NH_3 अणु के लिए सममिति तत्व और बिंदु-समूह बताइए। 2
2. (a) अवरक्त स्पेक्ट्रम में ठोसों के प्रतिचयन के लिए प्रयुक्त तकनीकों के बारे में बताइए। 3
- (b) एक त्रिपरमाणुक अणु की कंपनिक स्वतंत्रता की 4 2+2 कोटियाँ हैं। इस प्रकार के अणु की संरचना किस प्रकार की होगी? इन दो संरचनाओं के बिंदु समूह क्या होंगे?
- (c) किसी अणु के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम में स्टोक्स और प्रति-स्टोक्स रेखाओं की तीव्रता लगभग रामान है जबकि कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम में स्टोक्स और प्रति-स्टोक्स रेखाओं की तीव्रताएँ भिन्न होती हैं। व्याख्या कीजिए। 3
3. (a) HCl के लिए $J=0$ से $J=1$ वाला संक्रमण तरंग-संख्या $\bar{\nu} = 21.18 \text{ cm}^{-1}$ पर प्रदर्शित होता है। यदि H और Cl के परमाणु द्रव्यमान क्रमशः 1 और 35.5 हों तो HCl की आबंध लंबाई निर्धारित कीजिए। 4
- (b) यदि $T=298 \text{ K}$ हो, $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ Js}$ हो और $B=20 \text{ cm}^{-1}$ हो तो अधिकतम समष्टि वाला घूर्णन-स्तर ज्ञात कीजिए। 3
- (c) उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए : 3
- (i) वर्णोत्कर्षी सृति (ii) वर्णापकर्षी सृति

4. (a) घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम के लिए वरण नियम दीजिए। 1
- (b) उचित उदाहरण देते हुए परस्पर अपवर्जन सिद्धांत की व्याख्या कीजिए। 3
- (c) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ के लिए जड़त्व आघूर्ण $4.554 \times 10^{-44} \text{ kgm}^2$ है। इस अणु की पीकोमीटर में आबंध लंबाई ज्ञात कीजिए। 4
- (d) रामन स्पेक्ट्रममापी का खंड आरेख बनाइए। 2
5. (a) निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए : 2+2+1
- (i) KMnO_4 रंगीन होता है हालांकि इसमें d स्तर में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होता है।
- (ii) CO_2 सूक्ष्म-तरंग स्पेक्ट्रम दर्शाता है जबकि N_2O के लिए यह संभव नहीं है।
- (iii) वर्णवर्धक
- (b) फार्मैलिडहाइड में $n - \pi^*$ और $\pi - \pi^*$ संक्रमणों की चर्चा कीजिए। 5
6. (a) 1, 1, 2-ट्राइक्लोरोएथेन और एथिल क्लोराइड के ^1H -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में अंतर कीजिए। 4
- (b) (i) $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$ के एकल इलेक्ट्रॉन अपचयन उत्पाद के इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम में 22 रेखाओं की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए। Co के लिए l का मान $7/2$ है। 2

- (ii) मैक कोनल समीकरण लिखिए और मेथिल मूलक के लिए ρ का मान परिकलित कीजिए। (a = 2.3 mT और Q = 69 mT है।) 2
- (iii) ब्रोमोमेथैन के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में लगभग समान तीव्रता वाले दो शिखरों (m/z 94 और 96 पर) की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए। 2
7. (a) एक यौगिक का अणु सूत्र $C_9H_{10}O_2$ है। इसके स्पेक्ट्रमी आंकड़े इस प्रकार हैं : 6
- (i) द्रव्यमान स्पेक्ट्रम : m/z 150(M^+), 91, 43
- (ii) अवरक्त स्पेक्ट्रम : 1740, 1220, 1600-1400, 749, 697 cm^{-1} .
- (iii) एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम (क्लोरोफ़ॉर्म में) :
 δ 1.96 (एकक, 3H), 5.0 (एकक, 2H) और 7.22 (एकक, 5H) इस यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए और स्पेक्ट्रमी आंकड़ों की व्याख्या कीजिए।
- (b) एथानॉल के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में m/z 31 और 45 पर प्राप्त स्पीशीज़ को पहचानिए और उनके लिए उत्तरदायी खंडन प्रक्रिया को लिखिए। 4