

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination

02041

June, 2014

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.*
-

- 1. (a) The C = O frequency in acyl chloride is higher than that in alkyl ester in IR spectra. Explain. 2

- (b) What are symmetry elements in H₂O molecule ? Name the point group to which this molecule belongs. Give its shape. 4

- (c) Derive term symbol for the D state of a hydrogen atom. 4

3. (a) The data on IR and Raman vibrational spectra of a molecule C_2H_2 is given below :

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IR	Raman
3374	Inactive	Active (Polarized)
1974	Inactive	Active (Polarized)
3287	Active (PR)	Inactive
612	Inactive	Active (weak)
729	Active (PQR)	Inactive

Predict the shape and geometry of the molecule on the basis of given data.

3

- (b) A compound having molecular formula C_4H_8O shows the following spectral data :

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

$^1\text{H-NMR}$ spectrum : δ 1.0 (triplet, 3 H),
2.47 (quartet, 2 H),
2.20 (singlet, 3 H)

Mass spectrum : m/z 43, 57

Predict the structure of the compound and explain the spectral data.

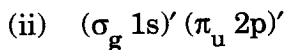
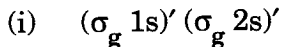
7

4. (a) Calculate the number of stretching and bending modes of PF_3 and CH_4 .

4

- (b) Obtain the molecular term symbol for the following two excited states of H_2 molecule :

$$2 \times 1 \frac{1}{2}$$



- (c) What is the effect of polarity of solvent on

(i) $\pi \rightarrow \pi^*$ and (ii) $n \rightarrow \pi^*$ transitions of a sample in a solvent ? Give reason for the same.

3

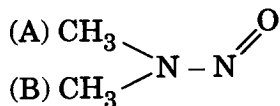
5. (a) Define chemical shift.

1

- (b) Discuss factors that influence the magnitude of chemical shift.

3

- (c) Discuss how PMR spectra of N,N-dimethyl nitrosoamine



changes in its appearance as temperature is changed from low temperature to higher temperature.

2

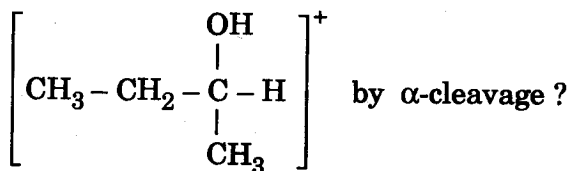
- (d) HgS , $KMnO_4$ and K_2CrO_4 – all are intensely coloured, though there is no possibility of $d-d$ transitions in them. Explain.

4

6. (a) Discuss electron ionization method used in mass spectrometers. 2

(b) The mass spectrum of butanal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ shows peaks at m/z , 72, 44 and 29. Explain how these peaks arise and why. 2

(c) What are expected fragments from



Which fragment leads to base peak? 2

(d) How many signals will appear in the proton NMR of isopropyl chloride and what will be the nature of spin-spin splitting? 2

(e) Using $m_1 r_1 = m_2 r_2$, derive

$$r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \text{ where } m_1 \text{ and } m_2 \text{ are masses}$$

of atom 1 and atom 2 and r_1 , r_2 are distances of atom 1 and atom 2 from the centre of mass of diatomic molecule with bond length r . 2

7. (a) Show that I , the moment of inertia of $O = C = S$ is given by 6

$$I = m_O r_{CO}^2 + m_S r_{CS}^2 - \frac{(m_O r_{CO} - m_S r_{CS})^2}{M}$$

- (b) Explain the following observations :

- (i) No monochromator is required for microwave spectrometer. 1
- (ii) NaCl cells are used for sampling in IR spectrometer in the range $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Glass cells cannot be used. 1
- (iii) Bolometer and thermocouples are preferred to Golay cells for detection of IR signal in IR spectrometer. 1
- (iv) For production of UV radiation, discharge tube with deuterium is preferred to discharge tube with hydrogen. 1
-

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2014

रसायन विज्ञान

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रमिकी

समय : 2 घण्टे

अधिकतम अंक : 50

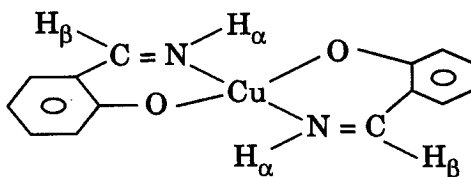
नोट:

- (i) किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए। सभी प्रश्नों के अंक समान हैं।
- (ii) लॉग सारणियों तथा नॉन-प्रोग्रामीय साईटिफिक कैल्कुलेटर्स के प्रयोग की अनुमति दी जा सकती है।

1. (क) अवरक्त स्पेक्ट्रम में ऐसिल क्लोराइड में $C = O$ आवृत्ति ऐल्किल एस्टर में $C = O$ आवृत्ति से उच्चतर होती है। व्याख्या कीजिए। 2
- (ख) H_2O अणु में कौन-से सममिति तत्त्व उपस्थित होते हैं? उस बिंदु समूह का नाम दीजिए जिससे यह अणु संबंधित है। इस अणु का आकार भी बताइए। 4
- (ग) हाइड्रोजन परमाणु की D अवस्था के लिए पद-प्रतीक व्युत्पन्न कीजिए। 4

2. (क) ई.एस.आर. स्पेक्ट्रम को एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम की तरह अवशोषण स्पेक्ट्रम के रूप में अभिलेखित नहीं किया जाता बल्कि व्युत्पन्न वक्र की तरह अभिलेखित किया जाता है। क्यों? 2

- (ख) बिस(सैलिसिलऐल्डिमिनो)Cu(II) के ई.एस.आर. स्पेक्ट्रम में



रेखाओं के चार प्रमुख समूह प्राप्त होते हैं जिनमें प्रत्येक में 15 रेखाएँ होती हैं। यह मानते हुए कि H_{α} का युग्मन में योगदान नहीं है और

(i) Cu के लिए $I = 3/2$

(ii) N के लिए $I = 1$ और

(iii) H के लिए $I = 1/2$

($I =$ नाभिकीय प्रचक्रण क्वाण्टम संख्या)

हो, तो प्राप्त रेखाओं की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए। 2

- (ग) मुक्त मूलकों के अध्ययन में ई.एस.आर. के अनुप्रयोग की चर्चा कीजिए। 2

- (घ) आवर्ती दोलक के लिए $\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ को व्युत्पन्न कीजिए। 4

3. (क) C_2H_2 अणु के लिए अवरक्त और रामन कम्पनिक स्पेक्ट्रमी आँकड़े निम्नलिखित हैं :

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	अवरक्त	रामन
3374	अक्रिय	सक्रिय (ध्रुवित)
1974	अक्रिय	सक्रिय (ध्रुवित)
3287	सक्रिय (PR)	अक्रिय
612	अक्रिय	सक्रिय (दुर्बल)
729	सक्रिय (PQR)	अक्रिय

दिए गए आँकड़ों के आधार पर अणु की आकृति और ज्यामिति का अनुमान लगाइए ।

3

- (ख) C_4H_8O आण्विक सूत्र वाले एक यौगिक के लिए निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्राप्त हुए :

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

^1H -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम : δ 1.0 (त्रिक, 3 H),

2.47 (चतुष्क, 2 H),

2.20 (एकक, 3 H)

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम : m/z 43, 57

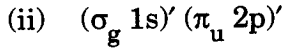
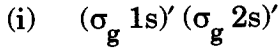
यौगिक की संरचना का अनुमान लगाइए और स्पेक्ट्रमी आँकड़ों की व्याख्या कीजिए ।

7

4. (क) PF_3 और CH_4 के लिए तनन और बंकन की विधाओं की गणना कीजिए ।

4

(ख) H_2 अणु की निम्नलिखित दो उत्तेजित अवस्थाओं के लिए आण्विक पद-प्रतीक ज्ञात कीजिए : $2 \times 1 \frac{1}{2}$

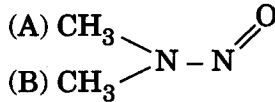


(ग) विलायक की ध्रुवता का विलायक के नमूने के (i) $\pi \rightarrow \pi^*$ और (ii) $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों पर क्या प्रभाव होता है ? अपने उत्तर के लिए कारण भी बताइए । 3

5. (क) रासायनिक सृति की परिभाषा दीजिए । 1

(ख) रासायनिक सृति के परिमाण को प्रभावित करने वाले कारकों की चर्चा कीजिए । 3

(ग) चर्चा कीजिए कि N,N -डाइमेथिल नाइट्रोसोऐमीन



का पी.एम.आर. स्पेक्ट्रम भिन्नता दर्शाता है जब तापमान निम्न से उच्चतर हो जाता है । 2

(घ) HgS , $KMnO_4$ और K_2CrO_4 इन सब का तेज रंग होता है यद्यपि उनमें $d-d$ संक्रमण की संभावना नहीं है । व्याख्या कीजिए । 4

6. (क) द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी में इलेक्ट्रॉन आयनन विधि की चर्चा कीजिए । 2

(ख) ब्यूटेनैल, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में m/z 72, 44 और 29 पर शिखर प्रदर्शित होते हैं । व्याख्या कीजिए कि ये शिखर कैसे और क्यों प्रदर्शित होते हैं । 2

(ग) $\left[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{H} \right]^+$ के α -विदलन से क्या खंड

प्राप्त होने की अपेक्षा होती है ? कौन-से खंड से आधार शिखर प्राप्त होता है ? 2

(घ) आइसोप्रोपिल क्लोराइड के प्रोटॉन एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में कितने संकेत प्राप्त होते हैं और स्पिन-स्पिन विपाटन की प्रकृति कैसी होगी ? 2

(ङ) $m_1 r_1 = m_2 r_2$ का उपयोग करते हुए $r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}$

को व्युत्पन्न कीजिए जहाँ m_1, m_2 अणु 1 और अणु 2 के द्रव्यमान हैं तथा r_1, r_2 अणुओं 1 और 2 की क्रमशः, r आबंध लंबाई वाले द्विपरमाणुक अणु के द्रव्यमान केन्द्र से दूरियाँ हैं । 2

7. (क) दर्शाइए कि $O = C = S$ अणु के लिए जड़त्व आघूर्ण, I , निम्नलिखित होता है :

6

$$I = m_O r_{CO}^2 + m_S r_{CS}^2 - \frac{(m_O r_{CO} - m_S r_{CS})^2}{M}$$

- (ख) निम्नलिखित प्रेक्षणों की व्याख्या कीजिए :

- (i) सूक्ष्म-तरंग स्पेक्ट्रममापी में एकवर्णित्र की आवश्यकता नहीं होती है । 1
- (ii) $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ के परास में अवरक्त स्पेक्ट्रममापी में प्रतिदर्श को रखने के लिए NaCl सेलों का उपयोग किया जाता है । काँच सेलों का उपयोग नहीं किया जा सकता है । 1
- (iii) अवरक्त स्पेक्ट्रममापी में अवरक्त संकेतों के संसूचन के लिए गोले सेलों की अपेक्षा बोलोमीटर और तापयुग्म को वरीयता दी जाती है । 1
- (iv) पराबैंगनी विकिरण को प्राप्त करने के लिए, हाइड्रोजन विसर्जन नली की अपेक्षा ड्यूटीरियम विसर्जन नली को वरीयता दी जाती है । 1