

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)**Term-End Examination****June, 2021****CHEMISTRY****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 calculators is allowed.

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

$$c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

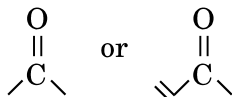
1. (a) In the hydrogen atom spectrum, how many lines will appear for the following transitions ?

(i) ${}^2S_{1/2}$ to ${}^2P_{1/2}$

(ii) ${}^2S_{1/2}$ to ${}^2P_{3/2}$

Will the number of lines change in presence of magnetic field ? Explain your answer. 4

- (b) Identify the symmetry elements present in the molecule of CHCl_3 and hence identify its point group. Can it be optically active? 4
- (c) Which of the following would absorb at higher wavelength and why? 2



2. (a) Show that for a diatomic rigid rotator, the kinetic energy E_k is given by $E_k = \frac{1}{2} I \omega^2$. 3
- (b) From the rotational spectra of ^{14}NO and ^{15}NO , it was found that $\frac{B}{B'} = 1.0361$ where B and B' are rotational constants for ^{14}NO and ^{15}NO , respectively. Calculate the atomic mass of ^{15}N if the atomic masses of ^{14}N and O are 14.004 and 15.9994, respectively. 3
- (c) Draw and explain the esr spectrum of $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ radical. 4
3. (a) Define Zero Point Energy. 2
- (b) What do you understand by first and second overtones? 2
- (c) Draw and explain the various modes of vibration of H_2O molecule. 3

- (d) HCl molecule shows an absorption at 2886 cm^{-1} . Determine the force constant and maximum displacement for $V = 0$ and 1. Given : $\mu = 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}$. 3

4. (a) State Mutual Exclusion Principle. 2
(b) The IR and Raman spectral data of Nitrous Oxide (N_2O) is given below :

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IR	Raman
589	Strong, PQR band	—
1285	V. Strong, PR band	V. Strong
2224	V. Strong, PR band	Strong

Deduce the structure of N_2O . 3

- (c) List and briefly explain different ionisation methods used in mass spectrometry. 5
5. (a) What is Magnetic Anisotropy ? Explain with the help of a suitable example. 3
(b) The absorbance of a $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ solution of a compound A taken in a cuvette of path length = 1 cm at 500 nm was found to be 0.26. Another sample of the same compound in the same cuvette exhibited an absorbance of 0.32. What is the molar extinction coefficient of A and the concentration of the second sample ? 3

- (c) Discuss the effect of solvent polarity on $\pi - \pi^*$ and $n - \pi^*$ transitions in electronic spectra. Draw a suitable diagram. 4
6. (a) Discuss the crystal field splitting of d -orbitals of a metal ion in complexes having tetrahedral, octahedral, tetragonal and square planar geometries. Draw appropriate diagram. 5
- (b) Draw a block diagram of a Raman spectrometer and describe in brief the role of each component. 3
- (c) Explain the method of sampling of a liquid in IR spectroscopy. 2
7. (a) Draw and explain the high resolution NMR spectrum of ethanal. 3
- (b) A specimen of ZnO shows a strong esr line at the frequency 9.45 GHz. Calculate the g value of the line. 2
- Given that $\beta = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$,
- $B_z = 0.1569 \text{ T}$.

- (c) Given the following spectral data, deduce the molecular structure of the compound having the molecular formula, $C_9H_{10}O_2$.

Mass spectrum :

$m/z = 150 (M^+)$, 108 (base peak),
91 and 43

IR spectrum : 1740, 1220, 1600 – 1400,
749 and 697 cm^{-1}

NMR spectrum (δ , $CDCl_3$) :

1.96 (s, 3H), 5.0 (s, 2H) and 7.22 (s, 5H)

Also correlate the above spectral signals with the structural units present in the compound.

5

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2021

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 तथा नॉन-प्रोग्रामीय कैल्कुलेटर्स की अनुमति है ।

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

$c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

1. (क) हाइड्रोजन परमाणु स्पेक्ट्रम में, निम्नलिखित संक्रमणों के लिए कितनी रेखाएँ प्रदर्शित होंगी ?

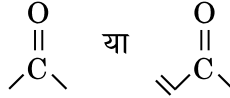
(i) ${}^2S_{1/2}$ से ${}^2P_{1/2}$

(ii) ${}^2S_{1/2}$ से ${}^2P_{3/2}$

क्या चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में रेखाओं की संख्या परिवर्तित होगी ? अपने उत्तर की व्याख्या कीजिए ।

4

- (ख) CHCl_3 के अणु में उपस्थित सममिति तत्त्वों को पहचानिए और फिर उसका बिन्दु समूह ज्ञात कीजिए ।
क्या यह अणु ध्रुवण घूर्णक हो सकता है ? 4
- (ग) निम्नलिखित में से कौन-सा अधिक तरंगदैर्घ्य पर अवशोषण करेगा और क्यों ? 2



2. (क) दर्शाइए कि किसी दृढ़ द्वि-परमाणुक घूर्णक के लिए, गतिज ऊर्जा, E_k निम्नलिखित व्यंजक द्वारा दी जा सकती है : 3

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2$$

- (ख) ^{14}NO और ^{15}NO के घूर्णन स्पेक्ट्रमों से ज्ञात हुआ कि $\frac{B}{B'} = 1.0361$, 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 और 15.9994 हों, तो ^{15}N का परमाणु द्रव्यमान परिकलित कीजिए । 3
- (ग) मूलक $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ के लिए इ.एस.आर. (esr) स्पेक्ट्रम आलेखित कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए । 4

3. (क) शून्य बिंदु ऊर्जा की परिभाषा दीजिए । 2
- (ख) आप प्रथम और द्वितीय अधिस्वरकों से क्या समझते हैं ? 2
- (ग) H_2O अणु की विभिन्न कंपन विधाओं को आलेखित कीजिए और उनकी व्याख्या कीजिए । 3

(घ) HCl अणु 2886 cm^{-1} पर अवशोषण प्रदर्शित करता है। बल नियतांक और $V = 0$ से 1 के लिए अधिकतम विस्थापन ज्ञात कीजिए।

दिया गया है : $\mu = 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}$. 3

4. (क) परस्पर अपवर्जन सिद्धांत लिखिए। 2

(ख) नाइट्रस ऑक्साइड (N_2O) के लिए अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमी आँकड़े नीचे दिए गए हैं :

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

N_2O की संरचना ज्ञात कीजिए। 3

(ग) द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिति में प्रयुक्त विभिन्न आयनन विधियों की सूची बनाइए और उनकी संक्षिप्त व्याख्या कीजिए। 5

5. (क) चुंबकीय विषमदैशिकता क्या होती है ? उचित उदाहरण की सहायता से व्याख्या कीजिए। 3

(ख) एक यौगिक A के $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ विलयन का 500 nm पर अवशोषणांक 0.26 है जब उसे 1 cm पथ लंबाई वाले क्यूवेट में लेकर मापा गया। उसी क्यूवेट में उस यौगिक के दूसरे प्रतिदर्श का अवशोषणांक 0.32 पाया गया। A का मोलर विलोप गुणांक और दूसरे प्रतिदर्श की सांद्रता क्या होगी ? 3

(ग) इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में $\pi - \pi^*$ और $n - \pi^*$ संक्रमणों पर विलायक की ध्रुवीयता के प्रभाव की चर्चा कीजिए ।
उचित चित्र भी बनाइए ।

4

6. (क) किसी धातु आयन के d -कक्षकों के चतुष्फलकीय अष्टफलकीय, चतुष्कोणीय और वर्ग समतली ज्यामिति वाले संकुलों में, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन की चर्चा कीजिए । उचित चित्र भी बनाइए ।

5

(ख) रामन स्पेक्ट्रममापी का खंड आरेख बनाइए और इसके प्रत्येक घटक के कार्य (भूमिका) का संक्षिप्त वर्णन कीजिए ।

3

(ग) अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी में किसी द्रव के प्रतिचयन की विधि की व्याख्या कीजिए ।

2

7. (क) एथेनैल के उच्च विभेदन एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम को आरेखित कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए ।

3

(ख) ZnO का एक प्रतिदर्श 9.45 GHz आवृत्ति पर तीव्र इ.एस.आर. (esr) रेखा प्रदर्शित करता है । इस रेखा का g मान परिकलित कीजिए ।

2

दिया गया है कि $\beta = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$,

$$B_z = 0.1569 \text{ T}$$

(ग) अणु सूत्र $C_9H_{10}O_2$ वाले यौगिक जिसके स्पेक्ट्रमी आँकड़े निम्नलिखित हैं, की आण्विक संरचना ज्ञात कीजिए ।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम :

$$m/z = 150 (M^+), 108 \text{ (आधार शिखर),} \\ 91 \text{ और } 43$$

अवरक्त स्पेक्ट्रम : 1740, 1220, 1600 – 1400,
749 और 697 cm^{-1}

एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम (δ , $CDCl_3$) :

1.96 (s, 3H), 5.0 (s, 2H) और 7.22 (s, 5H)

ऊपर दिए स्पेक्ट्रमी संकेतों को यौगिक में उपस्थित संरचनात्मक इकाइयों के साथ सहसंबंधित भी कीजिए ।

5