

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)**Term-End Examination****June, 2022****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.

$$R_H = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

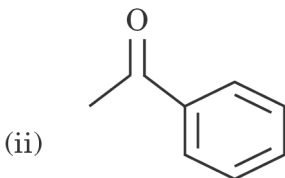
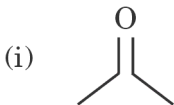
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

1. (a) Calculate the value of $\bar{\nu}$ for the first spectral line of Balmer series for H atom. 2
- (b) Draw the planes of symmetry in H₂O molecule. 2
- (c) What are the selection rules for rotational spectrum of a rigid rotator and a non-rigid rotator ? 2
- (d) Derive the term symbol for the D state of hydrogen atom. 4

2. (a) What is zero point energy ? Write its expression. 2
- (b) Using VSEPR theory, explain the shape of NH_3 molecule. Which are the symmetry elements present in it ? Write the point group of this molecule. 4
- (c) Calculate the relative population of first two rotational energy levels for HCl at 300 K. Use $B = 10.5 \text{ cm}^{-1}$. 4

3. (a) Draw and explain the normal modes of vibration of an angular triatomic molecule AB_2 . 3
- (b) Explain the terms (i) fundamental transitions, and (ii) overtones. 2
- (c) Which of the following has higher carbonyl frequency ? Give reason. 2



- (d) HCl molecule shows an absorption at 2886 cm^{-1} . Determine its force constant and the maximum displacement for $v = 2$.
 Given : $m_{\text{H}} = 1 \text{ g mol}^{-1}$ and
 $m_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g mol}^{-1}$. 3

4. (a) Draw and explain the NMR spectrum of methyl acetate. 2
- (b) How are ESR spectra presented ? Explain using a suitable diagram. 2
- (c) Why is the intensity of Stokes lines generally greater than the intensity of anti-Stokes lines ? 2
- (d) Derive the expression for rotational Raman shift for a linear molecule. 4
5. (a) The $\pi \rightarrow \pi^*$ transition shows a red shift when the solvent is changed from hexane to ethanol. Explain giving reasons. 2
- (b) Discuss Franck-Condon principle for the following cases :
- (i) $R'_e = R_e$
- (ii) $R'_e \gg R_e$
- where R_e and R'_e are the nuclear separations in the ground and excited electronic states, respectively. 4
- (c) Explain the origin of peaks at m/z 45, 59 and 73 in the mass spectrum of 2-butanol. Which one of these is the base peak and why ? 4
6. (a) With the help of a suitable diagram, explain the splitting of $3d$ orbitals of a metal ion M^{2+} in the presence of (i) an octahedral crystal field, and (ii) a tetrahedral crystal field. 4

- (b) The benzene anion has $g = 2.0025$. At what magnetic induction B_z , would its ESR spectral line be centred at a frequency 9.35 GHz ? Given : $\beta_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. 2
- (c) Draw the block diagram of a spectrometer and briefly explain the function of various components. 4
7. (a) Explain any **two** of the following terms : 4
- (i) Chemical shift
- (ii) Phosphorescence
- (iii) McLafferty rearrangement
- (b) Arrive at the structure of an organic compound having molecular formula, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ using the following data : 6
- IR : 1716 cm^{-1} , 2941 – 2857 cm^{-1} ,
1460 cm^{-1}
- NMR : 1.0 (Triplet, 3H),
(δ , CDCl_3) 2.47 (Quartet, 2H), 2.2 (Singlet, 3H)
- Mass m/z : 43, 57, 72
- UV : λ_{max} at 274 nm
-

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2022

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 ।

$$R_H = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

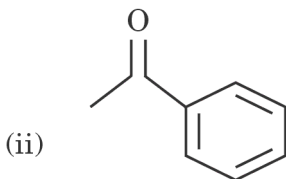
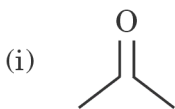
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

1. (क) हाइड्रोजन परमाणु के लिए बामर श्रेणी की प्रथम स्पेक्ट्रमी रेखा के लिए $\bar{\nu}$ का मान परिकलित कीजिए । 2
- (ख) जल के अणु के लिए सममिति तलों को आरेखित कीजिए । 2
- (ग) किसी दृढ़ घूर्णक और अदृढ़ घूर्णक के घूर्णन स्पेक्ट्रम के लिए क्या वरण नियम होते हैं ? 2
- (घ) हाइड्रोजन परमाणु की D अवस्था के लिए पद प्रतीक व्युत्पन्न कीजिए । 4

2. (क) शून्य बिंदु ऊर्जा क्या होती है ? इसका व्यंजक लिखिए । 2
- (ख) वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धांत के उपयोग द्वारा NH_3 अणु की आकृति की व्याख्या कीजिए । इसमें कौन-से सममिति तत्त्व उपस्थित रहते हैं ? इस अणु का बिंदु समूह लिखिए । 4
- (ग) 300 K पर HCl के लिए पहले दो घूर्णन ऊर्जा स्तरों की आपेक्षिक समष्टि परिकल्पित कीजिए । $B = 10.5 \text{ cm}^{-1}$ का उपयोग कीजिए । 4

3. (क) किसी कोणीय त्रिपरमाणुक अणु AB_2 के लिए कम्पन की सामान्य विधाएँ आरेखित कीजिए और उनकी व्याख्या कीजिए । 3
- (ख) पदों (i) मूल संक्रमण, और (ii) अधिस्वरकों की व्याख्या कीजिए । 2
- (ग) निम्नलिखित में से किसकी उच्चतर कार्बोनिल आवृत्ति होती है ? कारण दीजिए । 2



- (घ) HCl अणु 2886 cm^{-1} पर अवशोषण प्रदर्शित करता है । इसके लिए बल नियतांक और $\nu = 2$ के लिए अधिकतम विस्थापन ज्ञात कीजिए ।
दिया गया है : $m_{\text{H}} = 1 \text{ g mol}^{-1}$ और
 $m_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g mol}^{-1}$. 3

4. (क) मेथिल ऐसीटेट का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम आरेखित कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए । 2
- (ख) इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम किस प्रकार प्रदर्शित किए जाते हैं ? उचित चित्र के उपयोग द्वारा व्याख्या कीजिए । 2
- (ग) स्टोक्स रेखाओं की तीव्रता सामान्यतः प्रति-स्टोक्स रेखाओं की तीव्रता से अधिक क्यों होती है ? 2
- (घ) रैखिक अणु के लिए घूर्णन रामन सूत्रि (विस्थापन) का व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए । 4
5. (क) जब हैक्सेन की बजाए एथेनॉल विलायक लिया जाता है, तब $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण रक्त सूत्रि (अभिरक्त विस्थापन) प्रदर्शित करता है । कारण देते हुए व्याख्या कीजिए । 2
- (ख) निम्नलिखित स्थितियों के लिए फ्रॉक-कॉन्डन सिद्धांत की चर्चा कीजिए :
- (i) $R'_e = R_e$
- (ii) $R'_e \gg R_e$
- जहाँ R_e और R'_e क्रमशः मूल और उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं के नाभिकीय पृथकन हैं । 4
- (ग) 2-ब्यूटेनॉल के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में m/z 45, 59 और 73 पर प्राप्त शिखरों की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए । इनमें से कौन-सा आधार शिखर होता है और क्यों ? 4
6. (क) उचित चित्र की सहायता से किसी धातु आयन M^{2+} के $3d$ कक्षकों के (i) अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र, और (ii) चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र की उपस्थिति में विपाटन की व्याख्या कीजिए । 4

(ख) बेन्ज़ीन ऋणायन के लिए $g = 2.0025$ है। कितने चुंबकीय प्रेरण, B_z पर उसकी इ.एस.आर. स्पेक्ट्रमी रेखा 9.35 GHz आवृत्ति पर केन्द्रित होगी ? दिया गया है :
 $\beta_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. 2

(ग) किसी स्पेक्ट्रममापी का खंड आरेख आरेखित कीजिए और उसके विभिन्न घटकों के कार्यों की संक्षिप्त व्याख्या कीजिए। 4

7. (क) निम्नलिखित में से किन्हीं दो पदों की व्याख्या कीजिए : 4

- (i) रासायनिक सृति
- (ii) स्फुरदीप्ति
- (iii) मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास

(ख) C_4H_8O आविष्क सूत्र वाले कार्बनिक यौगिक के लिए निम्नलिखित आँकड़ों के आधार पर संरचना निर्धारित कीजिए : 6

अवरक्त : 1716 cm^{-1} , $2941 - 2857 \text{ cm}^{-1}$,
 1460 cm^{-1}

एन.एम.आर. : 1.0 (त्रिक, 3H), 2.47 (चतुष्क, 2H),
 (δ, CDCl_3) 2.2 (एकक, 3H)

द्रव्यमान m/z : 43, 57, 72

पराबैंगनी : λ_{max} पर 274 nm