

## BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination

June, 2011

## 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 can be **allowed**.

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

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

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$\beta_N = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

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

1. (a) Show that for the rigid-rotator model, the energy difference between the adjacent lines in the rotation spectrum of a diatomic molecule is constant. 6

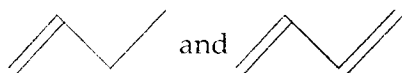
- (b) The molecule  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  has the following symmetry elements : 4  
 $E$ ,  $C_2$  and  $2 \sigma_v$   
 (i) What do these elements indicate ?  
 (ii) Identify the point-group.  
 (iii) Will the molecule show permanent dipole-moment ? Give reason.
2. (a) For  $\text{XeOF}_4$ , 4  
 (i) Predict the shape of the molecule using the VSEPR theory.  
 (ii) Draw its structure.  
 (iii) Give the principle axis of symmetry of this molecule.
- (b) Give the conditions under which a homonuclear di-atomic molecule is : 3  
 (i) IR active and  
 (ii) Raman active.
- (c) If the fundamental transition for O-H species is observed at  $3735 \text{ cm}^{-1}$ , find out the position of the corresponding transition for O-D species. 3
3. (a) What are  $d-d$  transitions ? Show with the help of a diagram, the effect of an octahedral crystal field on the energies of the  $3d$ -orbitals. Calculate the crystal field stabilisation energy for a transition metal ion having  $d^3$  configuration. 6
- (b) Explain Zeeman effect with the help of a suitable example. 4

4. (a) The mass-spectrum of phenyl-ethanone,  $C_6H_5COCH_3$ , shows the peaks at  $m/z$  120, 105 and 77. Show how these peaks arise in the mass-spectrum. 3
- (b) What is meant by spectral terms ? Show that the spectroscopic term symbol for the ground state of hydrogen molecule,  $H_2$  is  $1 \Sigma_g^+$ . 4
- (c) The  $\pi - \pi^*$  transition shows a red-shift in polar solvents while the  $n - \pi^*$  transition shows a blue - shift. Explain. 3
5. (a) Predict the number of signals with relative intensities in the NMR spectra of the following isomers : 4
- (i)  $CH_3 CH_2 OH$  ;
- (ii)  $(CH_3)_2O$
- (b) Explain the following terms : 3
- (i) Chemical shift and
- (ii) Chemical exchange
- (c) What is the principle of ESR spectroscopy ? 3
- The ESR spectra are not presented as absorption curves but as derivative curves. Explain.

6. (a) Draw the labelled block diagram of the UV-visible spectrometer. Give the range of radiations (UV and visible) and the corresponding sources. 6

(b) The ESR spectrum of a compound shows a strong line at the frequency 9.45 GHz. Calculate the g-value of the line. 4

7. (a) For the following compounds : 4



Which one will have lower frequency in IR spectrum ? Explain.

(b) A compound with a molecular formula  $C_4H_8O$  gave the following spectral data : 6

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

Mass spectrum :  $m/z$  43 , 57

UV spectrum  $m/z$  :  $\lambda_{max}$  274 nm.

$^1H-NMR$  spectrum ( $\delta$ ) : 1.0 (triplet, 3H),  
2.47 (quartet, 2H), 2.20 (S, 3H)

Assign the structure to this compound on the basis of the above spectral data.

## विज्ञान स्नातक ( बी. एस सी. )

सत्रांत परीक्षा

जून, 2011

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-प्रोगामेबल साईंटिफिक कैल्कुलेटर्स के प्रयोग की अनुमति दी जा सकती है।

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

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

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$\beta_N = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

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

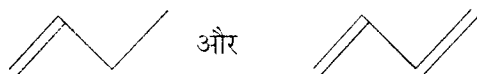
1. (a) दृढ़-घूर्णक मॉडल के लिए दर्शाइए किसी द्वि-परमाणुक अणु के घूर्णन स्पेक्ट्रम में क्रमिक रेखाओं के बीच ऊर्जा-अंतर बराबर होता है। 6
- (b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  अणु में निम्नलिखित सममिति तत्व हैं : 4  
 $E$ ,  $C_2$  और  $2 \sigma_v$
- (i) ये सममिति तत्व क्या इंगित करते हैं ?  
(ii) अणु का बिंदु-समूह पहचानिए।  
(iii) क्या अणु स्थायी द्वि-ध्रुव आघूर्ण दर्शाएगा ? कारण बताइए।

2. (a)  $\text{XeOF}_4$  के लिए : 4
- (i) वी.एस.ई.पी.आर. (VSEPR) सिद्धांत के उपयोग द्वारा अणु की आकृति का अनुमान लगाइए।
- (ii) अणु की संरचना बनाइए।
- (iii) अणु में उपस्थित मुख्य सममिति अक्ष बताइए।
- (b) किसी समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु के : 3
- (i) अवरक्त सक्रिय और
- (ii) रामन-सक्रिय होने के लिए क्या आवश्यक शर्तें हैं?
- (c) यदि O-H स्पीशीज के लिए मूल संक्रमण  $3735 \text{ cm}^{-1}$  पर प्रदर्शित होता हो तो O-D स्पीशीज के लिए संगत संक्रमण की स्थिति ज्ञात कीजिए। 3
3. (a)  $d-d$  संक्रमण क्या होते हैं?  $3d$  – कक्षकों की ऊर्जा पर अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र के प्रभाव को चित्र द्वारा दर्शाइए।  $d^3$  विन्यास वाले संक्रमण धातु आयन के लिए क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा परिकलित कीजिए। 6
- (b) उचित उदाहरण की सहायता से जेमान प्रभाव की व्याख्या कीजिए। 4
4. (a) फेनिलएथेनोन,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में  $m/z$  120, 105 और 77 पर शिखर प्रदर्शित होते हैं। दर्शाइए कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में ये शिखर किस कारण प्रदर्शित होते हैं। 3

- (b) स्पेक्ट्रमी पदों का क्या अर्थ है? दर्शाइए कि हाइड्रोजन अणु,  $H_2$  की मूल अवस्था का स्पेक्ट्रमी पद-प्रतीक  $\sum_g^+$  है। 4
- (c)  $\pi - \pi^*$  संक्रमण ध्रुवीय विलायकों में रक्त सृति प्रदर्शित करता है जबकि  $n-\pi^*$  संक्रमण नील सृति प्रदर्शित करता है। व्याख्या कीजिए। 3
5. (a) निम्नलिखित समावयवों के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों में प्रदर्शित होने वाले संकेतों की संख्या और आपेक्षिक तीव्रता की प्रागुक्ति कीजिए : 4
- (i)  $CH_3 CH_2 OH$  ;
- (ii)  $(CH_3)_2O$
- (b) निम्नलिखित पदों की व्याख्या कीजिए : 3
- (i) रासायनिक सृति।
- (ii) रासायनिक विनिमय।
- (c) इ.एस.आर स्पेक्ट्रमिकी का क्या सिद्धांत है? इ.एस.आर स्पेक्ट्रमों को अवशोषण वक्र के रूप में प्रस्तुत नहीं किया जाता बल्कि व्युत्पन्न वक्रों के रूप में दर्शाया जाता है। व्याख्या कीजिए। 3
6. (a) पराबैंगनी-दृश्य स्पेक्ट्रममापी का खंड आरेख बनाइए। 6
- पराबैंगनी और दृश्य विकिरणों का परास, और उनके संगत स्रोत बताइए।

- (b) किसी यौगिक के इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम में 9.45 GHz आवृत्ति पर प्रबल रेखा प्रदर्शित होती है। रेखा के लिए  $g$  - मान परिकल्पित कीजिए। 4

7. (a) निम्नलिखित यौगिकों में से : 4



किस यौगिक की अवरक्त स्पेक्ट्रम में निम्न आवृत्ति होगी ? व्याख्या कीजिए।

- (b)  $C_4H_8O$  अणु सूत्र वाला एक यौगिक निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े प्रदर्शित करता है : 6

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

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम :  $m/z$  43 , 57

पराबैंगनी स्पेक्ट्रम  $m/z$  :  $\lambda_{max}$  274 nm.

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

2.47 ( चतुष्क, 2H ), 2.20 ( एकक, 3H)

इन स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए।