

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)**Term-End Examination****December, 2007****CHE-10 : SPECTROSCOPY**

Time : 2 hours

Maximum Marks : 50

Note : Attempt any **five** questions. All questions carry equal marks.

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}$$

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

$$\beta_e = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

1. (a) (i) What is the Zeeman effect ? Illustrate this with a suitable example.

(ii) How many spectral lines are expected from the $2S_{1/2}$ level to the $2P_{3/2}$ level under a magnetic field ? Illustrate this with the help of a diagram.

5

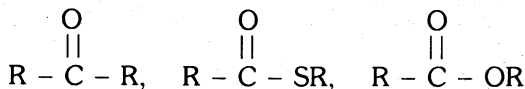
(b) Draw the block diagram of a microwave spectrometer.

3

(c) Give the two sources employed in IR spectroscopy and their chemical composition.

2

2. (a) Derive the energy level expression for a diatomic rigid rotator, and depict the energy level diagram for $J = 0$ to $J = 5$. 5
- (b) What are the conditions required for a molecule to show the rotational spectrum ? 2
- (c) Give the point group and symmetry elements of the NH_3 molecule. 3
3. (a) Draw the e.s.r. spectrum of the benzene radical anion ($\dot{\text{C}}_6\text{H}_6^-$). Give the intensities of the spectral lines, and find the B_z value at which the central resonance line occurs. 5
(Given : $\nu = 9.55 \times 10^{-9}$ Hz and $g = 2.0033$)
- (b) Draw, and explain, the nmr spectra of ethanol in the absence and presence of chemical exchange. 5
4. (a) Calculate the vibrational degrees of freedom for CO_2 and SO_2 molecules. 3
- (b) Arrange the following molecules in increasing order of their carbonyl stretching frequencies :



Also give reasons for your answer.

4

- (c) The saturated aldehydes show two absorption bands at 150 nm and 300 nm in their UV spectra, while propenal shows the bands at 202 nm and 336 nm. Account for this observation.

3

5. (a) If ν and ν' are the frequencies of the incident and the scattered radiations, utilise the Law of Conservation of Energy, and explain how the frequency of the scattered radiation shall change with respect to the incident radiation for the following cases :

(i) $E_a = E_b$

(ii) $E_a < E_b$

(iii) $E_a > E_b$

Illustrate this with the help of an appropriate diagram.

6

- (b) A compound, having the molecular formula C_4H_8O , showed peaks at m/z 72, 57 and 43 in its mass spectrum. It showed bands at 2941 – 2857, 1716 and 1460 cm^{-1} in its IR spectrum. Its NMR spectrum exhibited peaks at δ 1.0 (triplet, 3H), 2.47 (quartet, 2H) and 2.20 (singlet, 3H). Deduce the structure of the compound on the basis of the above spectral data, and explain your answer.

4

6. Attempt any **four** of the following :

10

- (a) Explain the McLafferty rearrangement, with the help of an example.
- (b) Derive the term symbol for the configuration (π_u^3).
- (c) Calculate the CFSE for the Ni^{2+} ion in a high spin octahedral field.
- (d) Draw the modes of vibration of HF_2^- .
- (e) What is magnetic anisotropy ? Illustrate this with the help of an example.

7. (a) Describe the possible modes of vibration of butan-2-ol.

5

(b) Briefly explain the e.s.r. spectrum of $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.

2

(c) The KMnO_4 and K_2CrO_4 are, respectively, pink and yellow in colour. Give an explanation for this. Also explain why K_2CrO_4 has a shorter wavelength of absorption.

3

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

दिसम्बर, 2007

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रमिकी

समय : 2 घण्टे

अधिकतम अंक : 50

नोट : किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए । सभी प्रश्नों के अंक समान हैं ।

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}$$

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

$$\beta_e = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

1. (क) (i) जेमान प्रभाव क्या होता है ? एक उपयुक्त उदाहरण द्वारा समझाइए ।

(ii) चुंबकीय क्षेत्र में $2S_{1/2}$ स्तर से $2P_{3/2}$ स्तर के लिए कितनी स्पेक्ट्रमी रेखाएँ प्राप्त होंगी ? चित्र की सहायता से दर्शाइए ।

5

(ख) सूक्ष्म-तरंग स्पेक्ट्रममापी का खण्ड आरेख बनाइए ।

3

(ग) अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त दो स्रोतों और उनके रासायनिक संघटन के बारे में बताइए ।

2

2. (क) किसी दृढ़ द्वि-परमाणुक घूर्णक के लिए ऊर्जा-स्तर व्यंजक की व्युत्पत्ति कीजिए और $J = 0$ से $J = 5$ वाले ऊर्जा-स्तरों का आरेख बनाइए । 5

(ख) किसी अणु के लिए घूर्णन स्पेक्ट्रम दर्शाने के लिए क्या आवश्यक शर्तें हैं ? 2

(ग) NH_3 अणु के लिए बिन्दु समूह और सममिति तत्त्व बताइए । 3

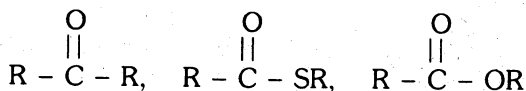
3. (क) बेन्ज़ीन ऋणायन मूलक (C_6H_6^-) के लिए इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम आरेखित कीजिए । स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रताएँ बताइए और केंद्रीय अनुनादी रेखा के लिए B_z का मान परिकलित कीजिए । 5

(दिया गया है : $\nu = 9.55 \times 10^{-9}$ Hz और $g = 2.0033$)

(ख) रासायनिक विनिमय की उपस्थिति और अनुपस्थिति में प्राप्त एथेनॉल के एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमों को बनाइए तथा उनकी व्याख्या कीजिए । 5

4. (क) CO_2 और SO_2 अणुओं के लिए कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियों को परिकलित कीजिए । 3

(ख) निम्नलिखित अणुओं को कार्बोनिल तनन आवृत्तियों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए :



अपने उत्तर का कारण भी दीजिए । 4

(ग) संतृप्त ऐलिडहाइड अपने पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में 150 nm और 300 nm पर दो अवशोषण बैंड प्रदर्शित करते हैं जबकि प्रोपीनैल 202 nm और 336 nm पर अवशोषण बैंड प्रदर्शित करता है । इन प्रेक्षणों की व्याख्या कीजिए ।

3

5. (क) यदि ν और ν' क्रमशः आपतित और प्रकीर्ण विकिरण की आवृत्तियाँ हों, तो ऊर्जा-संरक्षण नियम का प्रयोग करते हुए बताइए कि निम्नलिखित परिस्थितियों में प्रकीर्ण विकिरण की आवृत्ति आपतित विकिरण की तुलना में किस प्रकार परिवर्तित होगी :

(i) $E_a = E_b$

(ii) $E_a < E_b$

(iii) $E_a > E_b$

एक उपयुक्त चित्र की सहायता से समझाइए ।

6

(ख) C_4H_8O आण्विक सूत्र वाले एक यौगिक के लिए m/z मान 72, 57 और 43 पर द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में संकेत प्रदर्शित होते हैं । इसके अवरक्त स्पेक्ट्रम में 2941 – 2857, 1716 और 1460 cm^{-1} पर बैंड प्रदर्शित होते हैं । उसके एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में δ 1.0 (त्रिक, 3H), 2.47 (चतुष्क, 2H) और 2.20 (एकक, 3H) पर शिखर प्राप्त होते हैं । उपरोक्त स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर इस यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए और अपने उत्तर की व्याख्या कीजिए ।

4

6. निम्नलिखित में से किन्हीं चार के उत्तर दीजिए :

10

(क) उचित उदाहरण की सहायता से मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास की चर्चा कीजिए ।

(ख) (π_u^3) विन्यास से प्राप्त होने वाले पद-प्रतीक की व्युत्पत्ति कीजिए ।

(ग) उच्च प्रचक्रण अष्टफलकीय क्षेत्र में Ni^{2+} आयन के लिए सी.एफ.एस.ई. का मान परिकलित कीजिए ।

(घ) HF_2^- के लिए कंपन की विधाएँ आरेखित कीजिए ।

(ङ) चुंबकीय विषमदैशिकता क्या होती है ? उदाहरण की सहायता से समझाइए ।

7. (क) ब्यूटेन-2-ऑल के सभी संभव कम्पन की विधाओं का वर्णन कीजिए ।

5

(ख) $^*\text{CH}_2\text{OH}$ के इ.एस.आर. स्पेक्ट्रम की संक्षिप्त व्याख्या कीजिए ।

2

(ग) KMnO_4 और K_2CrO_4 क्रमशः गुलाबी और पीले रंग के होते हैं । इसका कारण बताइए । इस तथ्य की भी व्याख्या कीजिए कि K_2CrO_4 के लिए अवशोषण की तरंगदैर्घ्य का मान कम क्यों होता है ।

3