No. of Printed Pages : 14 **CHE–10**

BACHELOR OF SCIENCE (B. SC.)

Term-End Examination

June, 2025

CHE-10 : SPECTROSCOPY

Time : 2 Hours *Maximum Marks : 50*

Note : *(i) Answer any* ***five*** *questions.*

(ii) All questions carry equal marks.

(iii) Use of Log tables and Non-programmable/scientific calculators is allowed.

---

1. (a) Derive the term-symbol for the ground state of hydrogen atom. 2

(b) Define and illustrate the following symmetry elements : 4

(i) n-fold axis of symmetry

(ii) Plane of symmetry

(c) Discuss the vector nature of orbital angular momentum. Represent pictorically the allowed directions for angular momentum vector for the case of $l = 1$. 4

2. (a) Show that the difference in energy between the successive rotational lines is 2B; use energy of first three levels. 2

(b) From the rotational spectra of ^{12}CO and ^{13}CO it was found $\frac{B}{B'} = 1.046$, where B and B′ are rotational constants for ^{12}CO and ^{13}CO, respectively. Calculate the reduced mass of ^{13}CO if the reduced mass of ^{12}CO is 6.857/N_A, where N_A = Avogadro's No. 2

(c) Using $m_1 r_1 = m_2 r_2$, derive $r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}$, r being $r_1 + r_2$. 2

(d) What is the basic criterion for a molecule to exhibit rotational spectrum ? Which of the following molecules will be rotationally acting and why ? 4

$$CO_2,\ O_2, CHCl_3, CO$$

3. (a) For a harmonic oscillator, show that : 2+1

(i) $\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

(ii) $k = 4\pi^2\ \nu_{osc}^2 m$

(b) Explain the following terms : 3

(i) Fundamental transition

(ii) First overtone

(iii) Zero point energy

(c) What are the selection rules for the following : 2

(i) A harmonic oscillator to show its vibrational spectrum.

(ii) An anharmonic oscillator.

(d) Find the vibrational degrees of freedom of CO_2 and H_2O. 2

4. (a) Which of the following molecules would give pure rotational Raman spectrum and why ? 2

H_2O, CH_4

(b) What are Stokes and anti-Stokes lines ? Predict the position of Raman vibrational lines for C–H stretching of an alkane observed at 2960 cm^{-1}, if Hg radiation of 435.8 nm (22946 cm^{-1}) is used. 4

(c) Give reason : 4

(i) The IR spectrum of 1-butanol has single broad band between 3500-3200 cm^{-1}. When it is diluted with CCl_4, it shows an additional band near 3650 cm^{-1}.

(ii) The $>C=O$ frequency of RCHO is observed near 1735 cm^{-1} while for $R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-R$ it is observed around 1720 cm^{-1}.

5. (a) Discuss the effect of polarity of solvents on $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions. 3

(b) In the ultraviolet absorption spectrum of oxygen, continuum absoption begins at 56876 cm^{-1}. The oxidation energy of oxygen atom is 15868 cm^{-1}. Find the dissociation energy of the O_2 molecule in the ground state in kcal/mol. 3

(c) Polarized Raman spectrum of $CHCl_3$ gave the following data for three of the bands : 4

S. No.	Raman band/cm^{-1}	I_I	I_{II}
1	357	5.8	79.2
2	660	1.3	83.2
3	760	4.7	6.0

Identify those which are polarized.

6. (a) "HgS, $KMnO_4$ and K_2CrO_4 are all intensely coloured though there is no possibility of *d*-*d* transition in them." Explain. 2

(b) Explain the origin of peaks at *m/z* 114, 85, 71, 57 in the mass spectrum of *n*-octane. 4

(c) Using a suitable diagram, discuss the splitting of 3*d* orbitals in presence of an octahedral crystal field. 4

7. (a) Discuss the techniques for handling liquids for measuring IR spectrum. 2

(b) Draw and explain the block diagram of a Raman spectrometer. 3

(c) A compound with molecular formula $C_5H_8O_3$ exhibits the following spectral data : 5

IR spectrum : 2300 – 3333 (broad),
(cm^{-1}) 1715 (intense)

^{1}HNMR spectrum : 11 (1H), 2.60 (*s*, 4H),
(δ, $CDCl_3$) 2.12 (*s*, 3H)

Mass spectrum : 116, 43
(*m/z*)

Arrive at the structure of the compound on the basis of the above spectral data.

CHE–10

विज्ञान स्नातक

(बी. एस-सी.)

सत्रांत परीक्षा

जून, 2025

सी.एच.ई.-10 : स्पेक्ट्रमिकी

समय : 2 घण्टे *अधिकतम अंक : 50*

नोट : *(i) किन्हीं **पाँच** प्रश्नों के उत्तर दीजिए।*

(ii) सभी प्रश्नों के समान अंक है।

(iii) लॉग सारणियों और नॉन-प्रोग्रामीय कैल्कुलेटरों या साइंटिफिक कैल्कुलेटरों के उपयोग की अनुमति है।

1\. (क) हाइड्रोजन परमाणु की मूल अवस्था के लिए पद-प्रतीक व्युत्पन्न कीजिए। 2

(ख) निम्नलिखित सममिति तत्वों को परिभाषित कीजिए और उन्हें चित्र द्वारा दर्शाइए : 4

(i) सममिति का n –गुना अक्ष

(ii) सममिति तल

(ग) कक्षीय कोणीय संवेग की सदिश प्रकृति की चर्चा कीजिए। $l = 1$ परिस्थिति के लिए कोणीय संवेग की अनुमत दिशाओं को चित्र द्वारा दर्शाइए। 4

2. (क) दर्शाइए कि क्रमिक घूर्णन रेखाओं के बीच $2B$ अंतर होता है। पहले तीन ऊर्जा स्तरों की ऊर्जा का उपयोग कीजिए। 2

(ख) ^{12}CO और ^{13}CO के घूर्णन स्पेक्ट्रमों से ज्ञात हुआ कि $\frac{B}{B'} = 1.046$ है, जहाँ B और B' क्रमशः ^{12}CO और ^{13}CO के घूर्णन स्थिरांक हैं। यदि ^{12}CO का समानीत द्रव्यमान $6.857 / N_A$ हो, तो ^{13}CO का समानीत द्रव्यमान परिकलित कीजिए। यहाँ N_A आवोगाद्रो संख्या है। 2

(ग) $m_1r_1 = m_2r_2$ का उपयोग करके निम्नलिखित को व्युत्पन्न कीजिए : 2

$$r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2},\ r = r_1 + r_2$$

(घ) किसी अणु के लिए घूर्णन स्पेक्ट्रम को दर्शाने के लिए क्या मूल आवश्यकता है ? निम्नलिखित में से कौन–से अणु घूर्णन दर्शाते हैं और क्यों ? 4

$$CO_2, O_2, CHCl_3, CO$$

3. (क) किसी प्रसंवादी दोलक के लिए दर्शाइए कि : 2+1

(i) $\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

(ii) $k = 4\pi^2\ \nu_{osc}^2 m$

(ख) निम्नलिखित पदों की व्याख्या कीजिए : 3

(i) मूल संक्रमण

(ii) प्रथम अधिस्वरक

(iii) शून्य बिन्दु ऊर्जा

(ग) निम्नलिखित के लिए क्या वरण नियम हैं ? 2

(i) एक आवर्ती दोलक के लिए कम्पनिक स्पेक्ट्रम दर्शाना

(ii) एक अप्रसंवादी दोलक

(घ) CO_2 और H_2O के लिए कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ ज्ञात कीजिए। 2

4. (क) निम्नलिखित अणुओं में से कौन-से शुद्ध घूर्णन रमन स्पेक्ट्रम दर्शाएँगे और क्यों ? 2

$$H_2O, \ CH_4$$

(ख) स्टोक्स और प्रति-स्टोक्स रेखाएँ क्या होती हैं ? किसी ऐल्केन के लिए $2960\,cm^{-1}$ $C-H$ तनन के लिए शमन कम्पन रेखाओं की स्थिति की प्रागुक्ति कीजिए, यदि $435.8\,nm\,(22946\,cm^{-1})$ Hg विकिरण का उपयोग किया जाए। 4

(ग) कारण बताइए : 4

(i) 1–ब्यूटेनॉल का अवरक्त स्पेक्ट्रम 3500 – 3200 cm^{-1} के बीच केवल एक विस्तृत बैंड प्रदर्शित करता है। यदि इसे CCl_4 के साथ तनु किया जाए, तो 3650 cm^{-1} के निकट एक अतिरिक्त बैंड प्रदर्शित होता है।

(ii) RCHO की $>C=O$ आवृत्ति $1735\,cm^{-1}$ के समीप प्रदर्शित होती है जबकि $R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-R$ के लिए यह $1720\,cm^{-1}$ के पास प्रदर्शित होती है।

5. (क) $\pi \rightarrow \pi^*$ और $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों पर विलायकों की ध्रुवता के प्रभाव के बारे में चर्चा कीजिए। 3

(ख) ऑक्सीजन के पराबैंगनी अवशोषण स्पेक्ट्रम में, सांतत्यक अवशोषण $56876 \, cm^{-1}$ से आरम्भ होता है। ऑक्सीजन परमाणु की उत्तेजन ऊर्जा $15868 \; cm^{-1}$ है। मूल अवस्था में O_2 अणु की वियोजन ऊर्जा kcal/mol में ज्ञात कीजिए। 3

(ग) $CHCl_3$ के ध्रुवित रमन स्पेट्रम से तीन बैंडों के लिए निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त होते हैं : 4

क्रमांक	रमन बैंड/ cm^{-1}	I_I	I_{II}
1	357	5.8	79.2
2	660	1.3	83.2
3	760	4.7	6.0

ध्रुवित बैंडों का अभिनिर्धारण कीजिए।

6. (क) "HgS, $KMnO_4$ और $K_2Cr\,O_4$ सभी गहरे रंगों वाले होते हैं जबकि इनमें d-d संक्रमणों की कोई संभावना नहीं होती है।" व्याख्या कीजिए। 2

(ख) n–ऑक्टेन के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में m/z 114, 85, 71 और 57 पर प्रदर्शित शिखरों की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए। 4

(ग) उचित चित्र की सहायता से, अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में उपस्थित $3d$ कक्षकों के विपाटन की चर्चा कीजिए। 4

7. (क) अवरक्त स्पेक्ट्रम को मापने के लिए द्रवों के प्रतिचयन की तकनीकों की चर्चा कीजिए। 2

(ख) रमन स्पेक्ट्रममापी का खण्ड आरेख आरेखित कीजिए और उसकी व्याख्या कीजिए। 3

(ग) एक यौगिक जिसका अणु सूत्र $C_5H_8O_3$ है, निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े दर्शाता है : 5

अवरक्त स्पेक्ट्रम : 2300 – 3333 (विस्तृत),

(cm^{-1}) 1715 (तीव्र)

^{1}H –एन. एम. आर. : $11(1H), 2.60\ (s, 4\ H)$

स्पेक्ट्रम $2.12\ (s,\ 3H)$

$(\delta, CDCl_3)$

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम : 116, 43

(m/z)

ऊपर दिए गए स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए।

× × × × ×