Total number of printed pages–15

Jawaharlal Nehru College Library
Estd.-1964
Boko, Dist. Kamrup

1 (Sem–3/FYUGP) CHE42MN/(A)

2025

CHEMISTRY

(Minor)

Paper : CHE4300204 MN

(SET–A)

(Molecular Spectroscopy–1)

Full Marks : 45

Time : 2 hours

The figures in the margin indicate full marks for the questions.

*Answer **either** in English **or** in Assamese.*

1. Write short answer of the following questions : 1×5=5

তলত দিয়া প্ৰশ্নসমূহৰ চমু উত্তৰ দিয়া ঃ

(a) State which of the following is microwave active.

H_2, HCl, NH_3, CO_2

তলত দিয়াসমূহৰ কোনটো মাইক্ৰোৱেভ সক্ৰিয়?

H_2, HCl, NH_3, CO_2

Nehru College Estd.-1964 Pailapool Boko Dist. Kamrup

(b) Define 'quantum yield' of a photochemical process.

আলোক-ৰাসায়নিক বিক্ৰিয়া এটাৰ 'কোৱাণ্টাম ফলন' বুলিলে কি বুজা?

(c) Write the expression for rotational energy of a diatomic molecule.

দ্বি-পাৰমাণৱিক অণু এটাৰ ঘূৰ্ণন শক্তিৰ প্ৰকাশ ৰাশি লিখা।

(d) What is the range of UV-visible spectroscopy?

অতিবেগুনি-দৃশ্যমান বৰ্ণালী বিশ্লেষণৰ তৰংগদৈৰ্ঘ্য পৰিসৰ উল্লেখ কৰা।

(e) State the basic difference between primary and secondary photochemical reactions.

মূখ্য বা প্ৰাথমিক আৰু গৌণ আলোক-ৰাসায়নিক প্ৰক্ৰিয়াৰ মাজত মূল পাৰ্থক্যটো উল্লেখ কৰা।

2. Answer ***any five*** of the following questions : 2×5=10

তলত দিয়া *যিকোনো পাঁচটা* প্ৰশ্নৰ উত্তৰ লিখা ঃ

(a) State the selection rules for vibronic transition.

অণুৰ বিবৰ্তন-কম্পন সঞ্চাৰণৰ ক্ষেত্ৰত প্ৰযোজ্য 'নিৰ্বাচন নীতি' কেইটা লিখা।

(b) Explain why are Stokes lines more intense than anti-Stokes lines.

ষ্টোকছ ৰেখাসমূহ এণ্টি-ষ্টোকছ ৰেখাসমূহতকৈ অধিক তীব্ৰ কিয়?

(c) Find the normal vibrational modes of the following :

CCl_4, C_2H_2, SO_2 (bent), C_6H_6

নিম্নলিখিত অণুকেইটাৰ ক্ষেত্ৰত মৌলিক বা সাধাৰণ কম্পন প্ৰকাৰৰ সংখ্যা নিৰ্ণয় কৰা ঃ

CCl_4, C_2H_2, SO_2 (বক্ৰ), C_6H_6

(d) State the role of chlorophyll and other pigments in photosynthesis.

সালোকসংশ্লেষণত সংলগ্ন আলোক-ৰাসায়নিক প্ৰক্ৰিয়াটোত পত্ৰহৰিৎ আৰু অন্যান্য ৰঞ্জক পদাৰ্থসমূহৰ ভূমিকা উল্লেখ কৰা।

(e) Calculate the reduced mass and moment of inertia of $^1H^{35}Cl$ if the bond length is $1{\cdot}27\mathring{A}$.
(Atomic mass of $^1H = 1{\cdot}673 \times 10^{-27} kg$, $^{35}Cl = 58{\cdot}06 \times 10^{-27} kg$)

$^1H^{35}Cl$ অণুটোৰ বান্ধনি দৈর্ঘ্য $1{\cdot}27\mathring{A}$ হলে জড়তা ভ্ৰামকৰ মান নিৰ্ণয় কৰা।
(পাৰমাণৱিক ভৰ ঃ $^1H = 1{\cdot}673 \times 10^{-27} kg$, $^{35}Cl = 58{\cdot}06 \times 10^{-27} kg$)

(f) State the selection rules for Raman scattering.

ৰমন বিচ্ছুৰণৰ ক্ষেত্ৰত প্ৰযোজ্য নিৰ্বাচন নীতিসমূহ লিখা।

(g) Explain the following order of group frequencies :

$$\nu(C \equiv C) > \nu(C = C) > \nu(C - C)$$

নিম্নলিখিত গ্ৰুপ কম্পনাংকৰ ক্ৰমটো ব্যাখ্যা কৰা ঃ

$$\nu(C \equiv C) > \nu(C = C) > \nu(C - C)$$

(h) The vibrational Raman spectrum of $^{35}Cl_2$ shows a series of Stokes lines separated by $0{\cdot}9752 cm^{-1}$. What is the bond length of Cl_2?

$^{35}Cl_2$ অণুটোৰ ক্ষেত্ৰত ষ্টোকছ ৰেখাবোৰৰ ব্যৱধান $0{\cdot}9752 cm^{-1}$ হলে $Cl — Cl$ বান্ধনি দৈর্ঘ্য কিমান?

(i) What do you mean by characteristic group frequencies in IR spectroscopy? Explain with example.

অবলোহিত বৰ্ণালীবিদ্যাৰ সৈতে জড়িত 'বৈশিষ্ট্যপূৰ্ণ মূলক কম্পনাংক' বুলিলে কি বুজা? উদাহৰণৰ সৈতে ব্যাখ্যা কৰা।

(j) A sample of gaseous HI was irradiated by light of wavelength $253{\cdot}7 nm$ when $307 J$ of energy was found to decompose $1{\cdot}30 \times 10^{-3}$ mole of HI. Calculate the quantum yield for the dissociation of HI.

$253{\cdot}7 nm$ তৰংগদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট বিকিৰণৰ প্ৰভাৱত, 307 জুল শক্তিৰ দ্বাৰা $1{\cdot}30 \times 10^{-3}$ ম'ল HI অণুৰ বিভংগন ঘটে। HI বিভংগনৰ কোৱাণ্টাম ফলন নিৰ্ণয় কৰা।

3. Answer ***any four*** questions :

যিকোনো চাৰিটা প্ৰশ্নৰ উত্তৰ লিখা ঃ

(a) Name the main electronic transitions observed in organic molecules. What types of electronic transitions are observed in carbonyl chromophore? Mention the effect of conjugation on these transitions. 3+1+1=5

জৈৱ অণুৰ ক্ষেত্ৰত পৰিলক্ষিত হোৱা মূল ইলেকট্ৰনীয় পৰিবৰ্তন কেইটা লিখা। কাৰ্বনিল ক্ৰমফ'ৰত পৰিলক্ষিত হোৱা ইলেকট্ৰনীয় পৰিবৰ্তনটো কোন প্ৰকাৰৰ? এই ইলেকট্ৰনীয় পৰিবৰ্তনত সংযুগ্মতাৰ প্ৰভাব উল্লেখ কৰা।

(b) Sketch and explain Jablonski diagram depicting the various types of photophysical process. 5

বিভিন্ন প্ৰকাৰৰ আলোক-ভৌতিক প্ৰক্ৰিয়া উল্লেখ কৰি জেবলন্স্কি চিত্ৰ অংকন কৰা আৰু ব্যাখ্যা কৰা।

(c) Arrange the following in increasing order of stretching frequency and give reason :

$HCHO$, CH_3CHO, CH_3COCH_3, $CH_3COCH=CH_2$

How would $C=O$ stretching frequency of *o*-hydroxybenzoic acid differ from *p*-hydroxybenzoic acid? 3+2=5

তলত দিয়া অণুসমূহ সঞ্চাৰণ কম্পনাংকৰ উৰ্দ্ধক্ৰমত সজোৱা আৰু কাৰণ দৰ্শোৱা :

$HCHO$, CH_3CHO, CH_3COCH_3, $CH_3COCH=CH_2$

অৰ্থ-হাইড্ৰক্সি-বেনযয়িক এচিড আৰু পেৰা-হাইড্ৰক্সি-বেনযয়িক এচিডৰ মাজত $C=O$ সঞ্চাৰণ কম্পনাংকৰ পাৰ্থক্য কেনেকুৱা হব ব্যাখ্যা কৰা।

(d) The spacing between two consecutive *S*-branch lines of the rotational Raman spectrum of hydrogen gas is found to be $243{\cdot}2\,cm^{-1}$. Calculate bond length of hydrogen.

State *two* differences between Raman spectroscopy and IR spectroscopy. 3+2=5

হাইড্ৰ'জেন গেছৰ অণুৰ ক্ষেত্ৰত দুডাল ৰমন *S*-ৰেখাৰ মাজত পাৰ্থক্য $243{\cdot}2\,cm^{-1}$ হলে হাইড্ৰ'জেনৰ $H-H$ বান্ধনিদৈৰ্ঘ্য নিৰ্ণয় কৰা।

অৱলোহিত বৰ্ণালীবিদ্যা আৰু ৰমন বৰ্ণালীবিদ্যাৰ *দুটা* পাৰ্থক্য উল্লখ কৰা।

(e) The force constant of CO is $1840\,Nm^{-1}$. Calculate oscillation frequency and wave number in cm^{-1}.

Can you distinguish a pair of enantiomer by infra-red spectroscopy? What is the range of infra-red radiation? 2+1+1+1=5

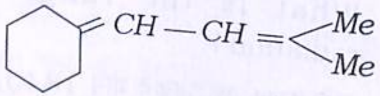
CO অণুৰ বলধ্ৰুৱকৰ মান $1840\,Nm^{-1}$ হলে সঞ্চাৰণ কম্পনাংক আৰু তৰংগ সংখ্যা (cm^{-1} এককত) নিৰ্ণয় কৰা।

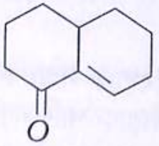
অৱলোহিত বৰ্ণালীবিদ্যাৰ সহায়ত এনাণ্ঠিওমাৰ দুটাৰ মাজত পাৰ্থক্য উলিয়াব পাৰিনে? অৱলোহিত ৰশ্মিৰ তৰংগদৈৰ্ঘ্যৰ পৰিসৰ উল্লেখ কৰা।

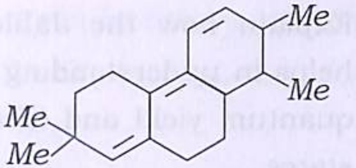
(f) In ultra-violet spectrum, absorption bands are observed instead of sharp peaks. Why?
What is the effect of hydrogen bonding on ultra-violet absorption? What is meant by bathochromic shift? State *two* factors contributing to bathochromic shift. 1+1+1+2=5

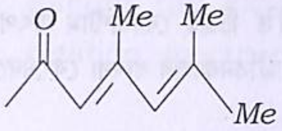
অতিবেঙুনীয়া বৰ্ণলেখনত সু-তীক্ষ্ণ ৰেখাৰ সলনি বহল বেণ্ড হে পোৱা যায়। কিয়?
অতিবেঙুনীয়া ৰশ্মি অবশোষণৰ ক্ষেত্ৰত হাইড্ৰ'জেন বান্ধনিৰ প্ৰভাৱ উল্লেখ কৰা। বেথ'ক্ৰমিক বিচ্যুতি বুলিলে কি বুজা? বেথ'ক্ৰমিক বিচ্যুতি সংঘটিত কৰা *দুটা* কাৰকৰ নাম উল্লেখ কৰা।

(g) Explain the effect of polar solvent on $n \to \pi^*$ and $\pi \to \pi^*$ transition. Calculate λ_{max} value for the following molecules : *(any three)* 5

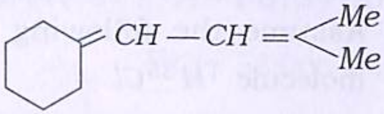
(i) 

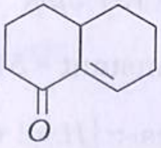
(ii) 

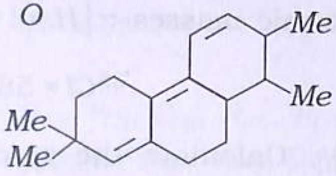
(iii) 

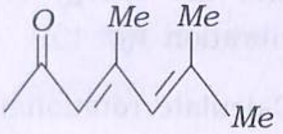
(iv) 

$n \to \pi^*$ আৰু $\pi \to \pi^*$ ইলেকট্ৰনীয় পৰিবৰ্তনৰ ওপৰত দ্ৰাবকৰ ধ্ৰুৱীয়তাৰ প্ৰভাৱ ব্যাখ্যা কৰা। তলত দিয়া অণুসমূহৰ λ_{max} মান নিৰ্ণয় কৰা ঃ *(যিকোনো তিনিটা)*

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(h) Explain how the Jablonski diagram helps in understanding the concept of quantum yield and lifetime of excited states. 5

জেবলনস্কি চিত্ৰই কোৱাণ্টাম উৎপাদন আৰু উত্তেজিত অৱস্থাৰ জীৱনকালৰ ধাৰণা কেনেদৰে দিয়ে ব্যাখ্যা কৰা।

4. Answer ***any one*** question :

যিকোনো এটাৰ উত্তৰ লিখা ঃ

(a) Assume the following data for the molecule $^{1}H^{35}Cl$.

Bond length = $127 \cdot 5\,pm$

Bond force constant = $516 \cdot 3\,Nm^{-1}$

Atomic masses : $^{1}H = 1 \cdot 673 \times 10^{-27}\,kg$

$^{35}Cl = 58 \cdot 066 \times 10^{-27}\,kg$

(i) Calculate the zero-point energy and the energy of fundamental vibration v_0.

(ii) Calculate rotational constant B.

(iii) Calculate the wavenumbers of the lines $P_{(1)}$, $P_{(2)}$, $P_{(3)}$, $R_{(0)}$, $R_{(1)}$ and $R_{(2)}$.

(iv) Sketch the expected vibration-rotation spectrum of HCl.

3+2+3+2=10

$^{1}H^{35}Cl$ অণুৰ বান্ধনি দৈৰ্ঘ্য = $127 \cdot 5\,pm$

বান্ধনি বলধ্ৰুৱক = $516 \cdot 3\,Nm^{-1}$

পাৰমাণৱিক ভৰ : $^{1}H = 1 \cdot 673 \times 10^{-27}\,kg$

$^{35}Cl = 58 \cdot 066 \times 10^{-27}\,kg$

(i) শূন্য বিন্দু শক্তি আৰু মৌলিক সঞ্চাৰণ শক্তি নিৰ্ণয় কৰা।

(ii) ঘূৰ্ণন ধ্ৰুৱক B-ৰ মান নিৰ্ণয় কৰা।

(iii) $P_{(1)}$, $P_{(2)}$, $P_{(3)}$, $R_{(0)}$, $R_{(1)}$ আৰু $R_{(2)}$ ৰেখা কেইডালৰ তৰংগ সংখ্যা নিৰ্ণয় কৰা।

(iv) HCl অণুৰ বাবে কাম্য সঞ্চাৰণ-ঘূৰ্ণন স্পেক্ট্ৰাম অংকন কৰা।

(b) (i) Write the quantum mechanical theory of Raman effect. What do you mean by Raman shift? Explain the conditions under which Stokes and anti-stokes lines are observed. 2+1+2=5

রমন প্ৰভাবৰ বিষয়ে কোৱাণ্টাম মেকানিকেল তত্ত্বটো লিখা। রমন বিচ্যুতি বুলিলে কি বুজা? কি কি অৱস্থাত ষ্ট'কছ আৰু এণ্টি-ষ্ট'কছ ৰেখাসমূহ পাব পাৰি ব্যাখ্যা কৰা।

(ii) Explain why H_2 is Raman active whereas microwave and infrared inactive. 3

H_2 অণুটো ৰমন সক্ৰিয় কিন্তু মাইক্ৰ'ৱেভ বা ইনফ্ৰা-ৰেড নিষ্ক্ৰিয় কিয়?

(iii) Explain why at low temperature, the intensity of Stokes lines are greater than anti-stokes lines. 2

নিম্ন উষ্ণতাত ষ্ট'কছ ৰেখাৰ তীব্ৰতা এণ্টি-ষ্ট'কছ ৰেখাতকৈ বেছি কিয়? ব্যাখ্যা কৰা।

(c) (i) Write the mechanism of the $H_2 — Cl_2$ photochemical reaction. Prove that the rate of formation of HCl is directly proportional to the intensity of the absorbed radiation. 2+3=5

$H_2 — Cl_2$ আলোক-ৰাসায়নিক বিক্ৰিয়াটোৰ ক্ৰিয়াবিধি লিখা। প্ৰমাণ কৰা যে HCl উৎপাদনৰ হাৰ শোষিত বিকীৰণৰ তীব্ৰতাৰ সমানুপাতিক।

(ii) What is photochemical equilibrium? Derive an expression for photoequilibrium constant for a first order reaction in which the forward reaction is photochemical and backward reaction is thermal. 2+3=5

আলোক-ৰাসায়নিক সাম্য বুলিলে কি বুজা? এটা প্ৰথম ক্ৰমৰ বিক্ৰিয়াৰ সমুখ বিক্ৰিয়াটো আলোক-ৰাসায়নিক আৰু বিপৰীতমুখী বিক্ৰিয়াটো তাপীয় হলে সাম্যধ্ৰুৱকৰ প্ৰকাশৰাশি উলিওৱা।

(d) (i) Discuss how IR spectroscopy can be used to distinguish between ethanol and dimethyl ether. Explain the reason for the differences in their spectra. 3

ইথানল আৰু ডাইমিথাইল ইথাৰক IR স্পেক্ট্ৰ'চকপিৰ সহায়ত কেনেকৈ পৃথক কৰিব পাৰি বৰ্ণনা কৰা। সিহঁতৰ বৰ্ণালীত দেখা পাৰ্থক্যৰ কাৰণ ব্যাখ্যা কৰা।

(ii) Define 'auxochrome'. What do you mean by red shift and blue shift of absorption maxima? 1+1=2

অক্স'ক্ৰম বুলিলে কি বুজা? λ_{max}-ৰ ৰঙা বিচ্যুতি আৰু নীলা বিচ্যুতি বুলিলে কি বুজা?

(iii) In the pure rotational spectra of ^{14}NO and ^{15}NO, the first lines appear at $3{\cdot}4 cm^{-1}$ and $3{\cdot}2815 cm^{-1}$ respectively. If the atomic masses of ^{14}N and ^{15}O are $14{\cdot}004$ *amu* and $15{\cdot}9994$ *amu*, respectively. Find the atomic mass of ^{15}N. 5

^{14}NO আৰু ^{15}NO-ৰ ঘূৰ্ণন বৰ্ণালী ৰেখাচিত্ৰত প্ৰথম ৰেখাডাল ক্ৰমে $3{\cdot}4 cm^{-1}$ আৰু $3{\cdot}2815 cm^{-1}$ত পোৱা যায়। ^{14}N আৰু ^{15}O-ৰ পাৰমাণবিক ভৰ ক্ৰমে $14{\cdot}004$ *amu* আৰু $15{\cdot}9994$ *amu* হলে ^{15}N-ৰ পাৰমাণবিক ভৰ নিৰ্ণয় কৰা।