Total number of printed pages–15

1 (Sem–3/FYUGP) CHE42MN/(B)

2025

ANANDARAM DHEKIAL PHOOKAN COLLEGE LIBRARY
Acc. No.
Date
Nagaon · Assam

CHEMISTRY

(Minor)

Paper : CHE4300204 MN

(SET–B)

(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 লিখা ঃ

(a) State the main difference between line spectrum and continuous spectrum.

ৰেখা বৰ্ণালী আৰু নিৰবিচ্ছিন্ন বৰ্ণালীৰ মাজত মূল পাৰ্থক্য লিখা।

(b) Find out which of the following are microwave active.

CO_2, OCS, HF, N_2

তলত দিয়াবোৰৰ মাইক্ৰ'ৱেভ সক্ৰিয় অণুকেইটা বাচি উলিওৱা।

CO_2, OCS, HF, N_2

(c) Write *one* difference between chemical reaction and photochemical reaction.

ৰাসায়নিক বিক্ৰিয়া আৰু আলোকৰাসায়নিক বিক্ৰিয়াৰ মাজত *এটা* পাৰ্থক্য লিখা।

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

দ্বিপাৰমাণবিক অণু এটাৰ ঘূৰ্ণন শক্তিৰ প্ৰকাশ ৰাশিটো লিখা।

(e) Write the Born-Oppenheimer approximation.

ব'ৰ্ণ-অ'পেনহেইমাৰৰ অনুমানিকতা কি লিখা।

DHEKIAL PHOOKAN COLLEGE LIBRARY ACC. NO. Date

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

যিকোনো পাঁচটা প্ৰশ্নৰ উত্তৰ দিয়া ঃ

(a) State Beer-Lambert law.

বিয়েৰ-লেম্বাৰ্টৰ সূত্ৰটো লিখা।

(b) What do you mean by zero point energy of anharmonic oscillator?

এনহাৰমনিক দোলক এটাৰ শূন্য বিন্দু শক্তি (ZPE) বুলিলে কি বুজা?

(c) What are P, Q and R branches of vibrational rotational spectrum?

সঞ্চাৰণ ঘূৰ্ণন বৰ্ণালীত P, Q আৰু R-শাখাৰ ৰেখা বুলিলে কি বুজা?

(d) Why N_2 is Raman active but microwave and IR inactive?

N_2 অণুটো ৰমন সক্ৰিয় কিন্তু মাইক্ৰ'ৱেভ আৰু অবলোহিত পৰিসৰত নিষ্ক্ৰিয় কিয়?

(e) Explain Franck-Condon principle.

ফ্ৰেংক-কনডন নীতিটো ব্যাখ্যা কৰা।

(f) Calculate the energy per mole of light having wavelength of 8000Å.

8000Å তৰংগদৈৰ্ঘ্যবিশিষ্ট পোহৰ ৰশ্মি এটাৰ প্ৰতি ম'ল হিচাপত শক্তি নিৰ্ণয় কৰা।

(g) State the rule of mutual exclusion in connection with Raman spectroscopy.

ৰমন বৰ্ণালীবিদ্যাৰ সৈতে জড়িত 'পৰস্পৰ বাদ' নীতিটো ব্যাখ্যা কৰা।

(h) What are photosensitizers? Give *one* example.

আলোকসংবেদক কি? *এটা* উদাহৰণ দিয়া।

(i) Find the normal modes of vibration of the following molecules :

HCl, CH_4, CO_2, NO_2

নিম্নলিখিত অণুকেইটাৰ মৌলিক কম্পন প্ৰকাৰৰ সংখ্যা নিৰ্ণয় কৰা ঃ

HCl, CH_4, CO_2, NO_2

(j) Which of the following show rotational spectra and why?

HCl, H_2, CO, O_2

ANANDARAM DHEKIAL PHOOKAN COLLEGE Acc. No. Date

তলৰ কোনটো অণুৱে ঘূৰ্ণন বৰ্ণালী দেখুৱাই আৰু কিয়?

HCl, H_2, CO, O_2

3. Answer ***any four*** questions : 5×4=20

যিকোনো চাৰিটা প্ৰশ্নৰ উত্তৰ লিখা ঃ

(a) The first line in the pure rotational spectrum of HCl appears at $21 \cdot 18 cm^{-1}$. Calculate the bond length of the molecule. Given, atomic masses of H and Cl are $1 \cdot 008\, amu$ and $35 \cdot 45\, amu$ respectively. ($1 amu = 1 \cdot 66 \times 10^{-27} kg$)

HCl অণুটোৰ বিশুদ্ধ ঘূৰ্ণন বৰ্ণালীত প্ৰথম ৰেখাডাল $21 \cdot 18 cm^{-1}$ত পৰিলক্ষিত হয়। $H–Cl$ বান্ধনিদৈৰ্ঘ্য নিৰ্ণয় কৰা। H আৰু Cl-ৰ পাৰমাণবিক ভৰ যথাক্ৰমে $1 \cdot 008\, amu$ আৰু $35 \cdot 45\, amu$।
($1 amu = 1 \cdot 66 \times 10^{-27} kg$)

(b) (i) What do you mean by fingerprint region in IR spectroscopy? Explain with example. 2

অৱলোহিত বৰ্ণালীবিদ্যাত 'আঙুলিৰ চাপ অঞ্চল' বুলিলে কি বুজা? উদাহৰণসহ ব্যাখ্যা কৰা।

(ii) Write the quantum mechanical theory of Raman effect. What do you mean by Raman shift? 2+1=3

ৰমন প্ৰভাবৰ কোৱাণ্টাম মেকানিকেল তত্ত্বটো লিখা। ৰমন বিচ্যুতি বুলিলে কি বুজা?

(c) Sketch and explain Jablonski diagram depicting the various types of photophysical processes.

বিভিন্ন প্ৰকাৰৰ আলোকভৌতিক প্ৰক্ৰিয়া চিহ্নিত কৰি জেবলন্স্কি চিত্ৰ অংকন কৰা আৰু ব্যাখ্যা কৰা।

(d) *(i)* Explain the following term : Bathochromic shift, Hypsochromic shift, Hyperchromic effect 1+1+1=3

তলত দিয়াবোৰ ব্যাখ্যা কৰা ঃ

বেথ'ক্ৰমিক বিচ্যুতি, হিপচ'ক্ৰমিক বিচ্যুতি, হাইপাৰক্ৰমিক প্ৰভাব

(ii) Why is stretching frequency of hydrogen bonded $O—H$ bond is lower than a free $O—H$ bond? 2

হাইড্ৰ'জেন বান্ধনিযুক্ত $O—H$ বান্ধনি এডালৰ সঞ্চাৰণ কম্পনাংক মুক্ত $O—H$ বান্ধনি এডালতকৈ কম কিয়?

(e) *(i)* The spacing between two consecutive *S*-branch lines of rotational Raman spectrum of hydrogen gas is found to be $243{\cdot}2\,cm^{-1}$. Calculate bond length of hydrogen. 3

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

(ii) The force constant for carbon monoxide molecule is $1840\,cm^{-1}$. Calculate the vibrational frequency (in cm^{-1}). Given, atomic masses are : $^{12}C = 19{\cdot}9 \times 10^{-27}\,kg$ $^{16}O = 26{\cdot}6 \times 10^{-27}\,kg$. 2

কাৰ্বন মন'ক্সাইড অণুটোৰ বল ধ্ৰুবকৰ মান $1840\,cm^{-1}$ হলে $C—O$ সঞ্চাৰণ কম্পনাংক (cm^{-1})-ৰ মান নিৰ্ণয় কৰা।

পাৰমাণবিক ভৰসমূহ ঃ

$^{12}C = 19{\cdot}9 \times 10^{-27}\,kg$

$^{16}O = 26{\cdot}6 \times 10^{-27}\,kg$

[Library stamp: ...ANDARAM DHEKIAL P... Acc. Date]

(*f*) The decomposition of *HI* takes place by the following mechanism :

$$HI + h\nu \longrightarrow H + \dot{I}$$

$$\dot{H} + HI \longrightarrow H_2 + \dot{I}$$

$$\dot{I} + \dot{I} \longrightarrow I_2$$

Find an expression for the rate of the reaction. Also find the quantum efficiency of the reaction. 3+2=5

HI অণুটোৰ বিভঙ্গন তলত দিয়া ক্রিয়াবিধি অনুসৰি সংঘটিত হয়।

$$HI + h\nu \longrightarrow \dot{H} + \dot{I}$$

$$\dot{H} + HI \longrightarrow H_2 + \dot{I}$$

$$\dot{I} + \dot{I} \longrightarrow I_2$$

বিক্রিয়াটোৰ গতিবেগৰ প্রকাশ ৰাশি উলিওৱা। লগতে বিক্রিয়াটোৰ কোৱাণ্টাম দক্ষতা নির্ণয় কৰা।

(*g*) Show that for a rotational spectrum of a diatomic molecule the rotational quantum number (to the nearest integer value) for the maximum populated level is given by

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

...NANDARAM DHE... PHOO...
Acc. N...
Date...
Nagaon

দেখুওৱা যে—

দ্বি-পাৰমাণবিক অণু এটাৰ ঘূর্ণন বর্ণালীৰ ক্ষেত্রত সর্বোচ্চ অধিকৃত স্তৰ এটাৰ ঘূর্ণন কোৱাণ্টাম সংখ্যাৰ মান (নিকটতম অখণ্ড সংখ্যাৰ হিচাপত)

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

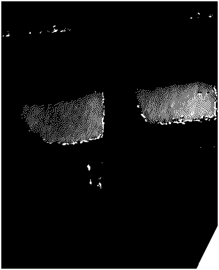
(*h*) (*i*) Justify the statement—

Fluorescence is favoured by low pressure. 2

নিম্নচাপত প্রতিপ্রভাৰ মান বৃদ্ধি পায়—কাৰণ দর্শোৱা।

(*ii*) Is it possible to distinguish between linear and non-linear molecules from the vibration-rotation spectra ? Give reason. 2

সঞ্চাৰণ-ঘূর্ণন বর্ণালীবিদ্যাৰ সহায়ত ৰৈখিক আৰু বক্র অণুৰ মাজত পাৰ্থক্য উলিয়াব পাৰিনে? কাৰণ দর্শোৱা।



(iii) Write *one* advantage of Raman spectroscopy over Infra-red spectroscopy. 1

অবলোহিত বৰ্ণালীবিদ্যাৰ তুলনাত ৰমন বৰ্ণালীবিদ্যাৰ *এটা* সুবিধা উল্লেখ কৰা।

4. Answer ***any one*** of the following questions : 10

তলত দিয়া প্ৰশ্নকেইটাৰ *যিকোনো এটাৰ* উত্তৰ লিখা ঃ

(a) (i) Arrange the following in increasing order of stretching frequency :

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

Justify your answer. 1+2=3

তলত দিয়া অণুবিলাক সঞ্চাৰণ কম্পনাংকৰ উৰ্দ্ধক্ৰমত সজোৱা ঃ

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

তোমাৰ উত্তৰৰ সপক্ষে যুক্তি দৰ্শোৱা।

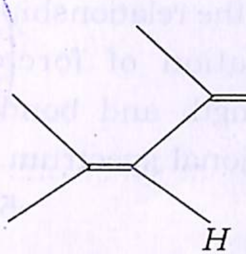
(ii) State the Einstein's law of photochemical equivalence. 1

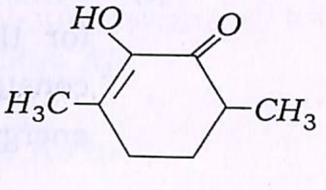
আলোকৰাসায়নিক সমতুল্যতাৰ বিষয়ে আইনষ্টাইনৰ সূত্ৰটো লিখা।

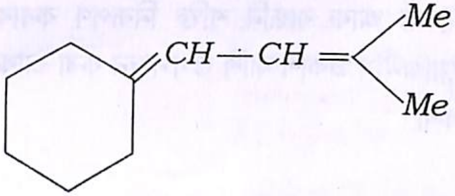
ANANDORAM DHEKIAL PHOOKAN ... Acc. ___ Date ___ Nagaon

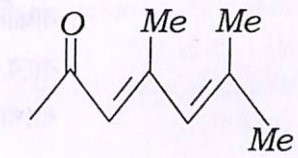
(iii) Calculate Λ_{max} value of the following molecules : ***(any three)*** 2×3=6

তলত দিয়া অণুসমূহৰ Λ_{max} মান নিৰ্ণয় কৰা ঃ *(যিকোনা তিনিটা)*









(b) (i) Considering diatomic molecule to be an anharmonic oscillator, deduce the energy expression for the allowed vibrational transitions. Explain fundamental absorption and overtones. 5

এটা দ্বি-পাৰমাণবিক অণুক এনহাৰমনিক দোলক হিচাপে বিবেচনা কৰি ইয়াৰ গ্ৰহণযোগ্য কম্পনস্তৰ পৰিবৰ্ত্তনৰ প্ৰকাশ ৰাশি উপপাদন কৰা। মৌলিক অধিশোষণ (fundamental) আৰু অভাৰট'ন মানে কি বুজাই লিখা।

(ii) Derive and discuss the relationship for the determination of force constant, bond length and bond energy from vibrational spectrum. 5

কম্পন বৰ্ণালীৰ সহায়ত অণু এটাৰ বল ধ্ৰুবক, বান্ধনি দৈৰ্ঘ্য আৰু বান্ধনি শক্তি নিৰূপণ কৰাৰ বাবে প্ৰয়োজনীয় প্ৰকাশ ৰাশি উপপাদন কৰা আৰু ব্যাখ্যা কৰা।

(c) *(i)* What do you understand by degrees of freedom? Calculate and explain diagrammatically the different normal modes of vibration of H_2O molecule. 1+4=5

অণু এটাৰ স্বাধীনতাৰ মাত্ৰা বুলিলে কি বুজা? H_2O অণুৰ সাধাৰণ সঞ্চাৰণৰ প্ৰকাৰ কিমানটা নিৰ্ণয় কৰা আৰু চিত্ৰ আঁকি বুজাই দিয়া।

ANANDARAM DHEKIAL PHOOKAN COLLEGE LIBRARY, Nagaon
Acc
Date

(ii) What is called photostationary state of a photochemical reaction? The following mechanism has been proposed for the dimerisation of anthracene.

(i) $A + h\nu \xrightarrow{k_1} A^*$

(ii) $A^* + A \xrightarrow{k_2} A_2$

(iii) $A^* \xrightarrow{k_3} A + h\nu'$

Show that when the reaction is at photostationary state and presence of large amount of monomer, the concentration of dimer is independent of the concentration of monomer. 1+4=5

আলোকৰাসায়নিক বিক্ৰিয়া এটাৰ আলোকস্থৈতিক অবস্থা বুলিলে কি বুজা? এনথ্ৰাছিন অণুৰ দ্বিযোগীকৰণ বিক্ৰিয়াটোৰ ক্ৰিয়াবিধি তলত দিয়া ধৰণে প্ৰস্তাব কৰা হৈছে—

(i) $A + h\nu \xrightarrow{k_1} A^*$

(ii) $A^* + A \xrightarrow{k_2} A_2$

(iii) $A^* \xrightarrow{k_3} A + h\nu'$

বিক্ৰিয়াটোৰ আলোকস্থৈতিক অৱস্থাত আৰু প্ৰচুৰ একযোগীৰ উপস্থিতিত, দেখুওৱা যে দ্বিযোগী যৌগটোৰ গাঢ়তা একযোগী যৌগৰ গাঢ়তাৰ ওপৰত নিৰ্ভৰ নকৰে।

(d) (i) The first rotational absorption of $^{12}C^{16}O$ is found to occur at $3{\cdot}8424\,cm^{-1}$ while that of $^{13}C^{16}O$ at $3{\cdot}6734\,cm^{-1}$. Assuming the molar masses of ^{16}O and ^{12}C as $15{\cdot}9994\,g\,mol^{-1}$ and $12{\cdot}0000\,g\,mol^{-1}$ respectively, calculate the molar mass of ^{13}C. 3

$^{12}C^{16}O$ অণুটোৰ প্ৰথমটো ঘূৰ্ণন অধিশোষণ $3{\cdot}8424\,cm^{-1}$ত ঘটে আৰু $^{13}C^{16}O$-ৰ ক্ষেত্ৰত এইটো সংঘটিত হয় $3{\cdot}6734\,cm^{-1}$ত। ^{16}O আৰু ^{12}C-ৰ মলাৰ ভৰ যথাক্ৰমে $15{\cdot}9994\,g\,mol^{-1}$ আৰু $12{\cdot}0000\,g\,mol^{-1}$ হলে ^{13}C-ৰ মলাৰ ভৰ গণনা কৰা।

(ii) Show that frequency of rotation (s^{-1}) of a rigid rotator increases with increase in rotational quantum number J according to the expression

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 I}\sqrt{J(J+1)}.$$ 4

...DARAM DHEKIAL PHOOKAN COLLEGE Lib...
Acc. No.
Date
Nagaon

দেখুওৱা যে দৃঢ় ঘূৰ্ণক এটাৰ ঘূৰ্ণন কম্পনাংক (s^{-1}) ঘূৰ্ণন কোৱাণ্টাম সংখ্যা (J)-ৰ বৃদ্ধিৰ অনুপাতে তলত দিয়া প্ৰকাশৰাশিৰ হিচাপত বৃদ্ধি পায়।

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 I}\sqrt{J(J+1)}$$

(iii) Using IR data how will you distinguish between—ethanol and ethanal, acetone and acetic acid, acetonitrile and acetamide. 3

IR তথ্য ব্যৱহাৰ কৰি তলত দিয়া যৌগ দুটাৰ মাজত কেনেকৈ পাৰ্থক্য উলিওৱা—ইথানল আৰু ইথানেল, এছিটন আৰু এচিটিক এচিড, এচিট'নাইট্ৰাইল আৰু এচিটেমাইড।