



MAF-776 Seat No. _____

B. Sc. (Sem. V) Examination
October / November - 2018
Structural & Analytical
Chemistry : CC CH - 504

Time : 3 Hours]

[Total Marks : 70

- 1 (અ) ગમે તે બેના જવાબ આપો : 14
- (1) યોગ્ય ભ્રમણ અક્ષ એટલે શું ? સમજાવો. યોગ્ય ઉદાહરણ દ્વારા
 $C_n^{n-1} \equiv C_n^{-1}$ તથા $C_n^n \equiv E$ સ્પષ્ટ કરો.
- (2) અનુચિત ઘુર્ણન ધરી (Sn) એટલે શું ? યોગ્ય ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવો. Eclipsed Ethane નું ઉદાહરણ લઈ
 $S_3^3 \equiv 6h$ અને $S_3^6 \equiv E$ સાબિત કરો.
- (3) નીચેના અણુઓના કારણો સહિત બિંદુ સમૂહ નક્કી કરો.
 (a) તલીય H_3BO_3 (b) CH_4 (c) PCl_5 .
- (બ) $NH_3(C_3V)$ નું ઉદાહરણ લઈ દર્શાવો કે તે સમૂહ એબેલિયન નથી. 6
અથવા
- (બ) SO_2 અણુના મધ્યસ્થ પરમાણુ S પર રહેલ S, P_x, P_y, P_z કક્ષકોની સંમિતિ નક્કી કરો. 6
- 2 (અ) ગમે તે બેના જવાબ સવિસ્તર સમજાવો : 14
- (1) સમતૂલ્ય અને અસમતૂલ્ય પ્રોટોન PMR વર્ણપટને આધારે યોગ્ય ઉદાહરણ આપી સમજાવો.
- (2) રક્ષિત અને અરક્ષિત પ્રોટોન એટલે શું ? PMR વર્ણપટને આધારે એસિટીલિન અને બેન્ઝીનના ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવો.
- (3) PMR વર્ણપટમાં સંદર્ભ શૂન્ય તરીકે TMSનો ઉપયોગ થાય છે. શા માટે ?
- (બ) 60MHz ના સાધન દ્વારા એક કાર્બનિક સંયોજનનો NMR 6 લેતા તેમાનો પ્રોટોન, 390Hz જેટલા નીચા ચુંબકીય ક્ષેત્રમાં શોષણ દર્શાવે છે. તેનું PPM માં સ્થાન નક્કી કરો. આજ પ્રયોગ 90MHzના સાધન દ્વારા કરવામાં આવે તો પ્રોટોનનું સ્થાન Hz માં કેટલું થશે ?
અથવા

MAF-776]

1

[Contd...

- (બ) ડાયમિથાઈલ સાયક્લોપ્રોપેનના શક્ય સમઘટકો લખો. તે 6
 દરેકના PMR signal ની સંખ્યા નક્કી કરો. Signalની સંખ્યાને આધારે તેઓને પ્રભેદિત કરી શકાય ?
- 3 (અ) નીચેના પૈકી ગમે તે બેના જવાબ આપો : 14
- (1) ન્યુટ્રલાઈઝેશન કર્વ એટલે શું ? પોલી પ્રોટીક એસિડ નુ પ્રબળ બેઈઝ સાથેનું અનુમાપન સમજાવો.
- (2) ટૂંકનોંધ લખો :
 (i) બકર દ્રાવણો (ii) ગ્રાન આલેખ.
- (3) સૂચક એટલે શું ? સૂચકનો સિદ્ધાંત વર્ણવી તેના પ્રકારો જણાવો. પાંચ સૂચકના નામ જણાવો.
- (બ) 100 ml. 0.1M NH_4OH ના દ્રાવણમાં 0.1M Hclના 6
 10 ml. 99.9 ml ઉમેરતાં pH માં થતો ફેરફાર મેળવો.
અથવા
- (બ) વિકલનીય અનુમાપન સમજાવો. 6
- 4 નીચેનામાંથી કોઈપણ 10 (દસ) પ્રશ્નોના જવાબ ટૂંકમાં આપો : 10
- (1) H_2O ની આકૃતિ દોરી σ_{XZ} અને σ_{YZ} સંમિતિ તલો દર્શાવો.
- | | | | | |
|---------------|-------|-------|---------------|---------------|
| C_2V | E | C_2 | σ_{XZ} | σ_{YZ} |
| σ_{XZ} | _____ | _____ | E | _____ |
- (2) પાલી જગ્યાઓ ભરો.
- (3) સંમિતિ કેન્દ્ર (i) એટલે શું ?
- (4) અયોગ્ય ભ્રમણ અક્ષ કઈ બે સંમિતિ ક્રિયાઓનું મિશ્રણ છે ?
- (5) 24,000 ગોસ ચુંબકીય ક્ષેત્રમાં 1H (પ્રોટોન) ની મહત્તમ પ્રિસેશન આવૃત્તિ (wo) કેટલી થશે ?
- (6) બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્રની હાજરી સ્પિન ભ્રમણવાળું કેન્દ્ર કેટલા ઓરીએન્ટેશનમાં ગોઠવાઈ શકે છે ?
- (7) $CH_3 \cdot CH = CH_2$ ના PMR signalની સંખ્યા જણાવો.
- (8) $-CHO$ અને $-COOH$ સમૂહમાંના પ્રોટોનનું PMR signal લગભગ કેટલા PPM મુલ્યએ જોવા મળે છે.
- (9) 0.01M H_2SO_4 ની pH ગણો.
- (10) દ્રાવણની સાંદ્રતા દર્શાવવાની વિવિધ રીતો જણાવો.
- (11) 'બકર ભ્રમણ' એટલે શું ?
- (12) $(Na_2CO_3 + NaHCO_3) \rightarrow HCl$ ના અનુમાપનનો વક્ર દર્શાવો

MAF-776]

2

[Contd..

https://www.hnguonline.com

https://www.hnguonline.com

https://www.hnguonline.com

https://www.hnguonline.com

ENGLISH VERSION

- 1 (a) Answer any two of the followings : 14
- (1) What is proper rotational axis ? Explain it. Clarify with appropriate example
 $C_n^{n-1} \equiv C_n^{-1}$ and $C_n^n \equiv E$.
- (2) What is improper rotational axis (S_n) ? Explain with appropriate example. Taking eclips ethane as an example prove $S_3^3 \equiv 6h$ and $S_3^6 \equiv E$.
- (3) Determine the point group with reasons of the following molecules.
 (a) Planer H_3BO_3 (b) CH_4 (c) Pcl_5 .

- (b) Describe that NH_3 (C_{3V}) group is not an abelian. 6
 OR
 (b) Determine the symmetry of S , P_x , P_y and P_z orbitals present on the central atom S of SO_2 . 6

- 2 (a) Answer any two of the followings : 14
- (1) Explain with appropriate example on the basis of PMR spectra : 'equivalent' and Non-equivalent protons.
- (2) What is shielded and deshielded proton ? Explain taking example of Acetylene and benzene on the basis of PMR spectra.
- (3) TMS is used as "refrence zero" in PMR spectroscopy. Why ?
- (b) Taking NMR of a organic compound by 60 MHz spectrometer, their proton shows absorbance at 390 Hz downward magnetic field determine their position in PPM. If this experiment is perform on 90 Mhz. spectrometer what will the position of proton in Hz ? 6
 OR
 (b) Write all possible isomers of dimethyl cyclopropane. Determine the number of PMR signal of each one. Can we distinguish them on the basis of their and number of PMR signals.

- 3 (a) Answer any two of the following : 14
- (1) What is neutralisation curve ? Explain the titration of polyprotic acid against strong base.
- (2) Write short notes :
 (i) Buffer Solution (ii) "Gran Graph"
- (3) What is Indicator ? Give their types by describing principle of Indicator. Write five names of Indicator.
- (b) Calculate the changes in pH value on addition of 10 ml, 99.9 ml of 0.1M HCl solution to 100 ml 0.1M NH_4OH solution. 6

OR
(b) Explain the differential titration. 6

- 4 Answer any ten (10) of the followings : 10
- (1) Draw the figure of H_2O and show the two planes σ_{XZ} and σ_{YZ} .
- (2)

C_2V	E	C_2	σ_{XZ}	σ_{YZ}
σ_{XZ}	_____	_____	E	_____

 fill the blanks.
- (3) What is Centre of Summetry (i) ?
- (4) Improper rotation axis is a combination of which two symmetry operations ?
- (5) In 24,000 Gauss Magnetic field, what will be the maximum precession frequency (ω_0) of the 1H (Proton) ?
- (6) How many orientation can possible of a spinning nucleus in external magnetic field.
- (7) Give the number of PMR signals of $CH_3-CH-CH_2$.
- (8) At which PPM value, the PMR signal of the proton present in $-CHO$ and $-COOH$ functional group shows..
- (9) Calculate the pH of 0.01M H_2SO_4 .
- (10) Give the various methods of showing concentration of the solution.
- (11) What is buffer capacity ?
- (12) Describe (Draw) the curve of the titration of $(Na_2CO_3 + NaHCO_3) \rightarrow HCl$.

https://www.hnguonline.com

https://www.hnguonline.com

https://www.hnguonline.com

https://www.hnguonline.com

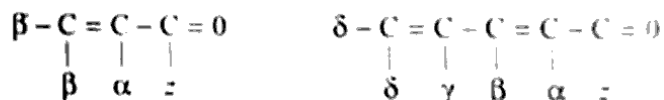
SPECTROSCOPICAL DATA

Empired Rules for Dienes

Parent	Homoannular (cisoid) $\lambda = 251 \text{ nm}$	Heteroannular (transoid) $\lambda = 214 \text{ nm}$
Increments for double bond extending conjugation	30	30
Alkyl substituent or ring residue	5	5
Exocyclic double bond	5	5
Polar grouping :		
- OCOCH ₃	0	0
- OR	6	5
- Cl, -Br	5	5
- NR ₂	60	60
Homocyclic Diene component	→ 39 nm	

Empired Rules for Enones :

Base Values :



- (a) z = R (ketones)
 6 - membered ring or acyclic parent enone = 215 nm
 5 - membered ring parent enone = 202 nm
- (b) z = H (aldehydes) = 207 nm
- (c) z = OH (acids) or OR (esters) = 197 nm

Increments for :

Double bound extending conjugation	30 nm
Homocyclic Diene component	39 nm
Exocyclic double bond	5 nm

Addition for each substituent :

	α	β	γ	δ
- R (alkyl) group or ring residue	10 nm	12 nm	18 nm	18 nm
- OH (hydroxy)	35	30	30	50
- OR (alkoxy)	35	30	17	31
- Cl (chloro)	15	12	12	12

MAF-776]

5

[Contd...

- Br (Bromo)	25	30	25	25
- NH ₂ , - NHR, - NR ₁ (amino)	-	95	-	-
- NO ₂ (Nitro)	-	95	-	-
- OCOCH ₃	6	6	-	6
Solvent correction	Variable			

E₁OH

λ_{max} (calc.) = Total

Empirical Rules for Benzoyl Derivatives :

Parent chromophore



R = alkyl or ring residue	246 nm
R = H	250 nm
R = OH or OR (alkoxy)	230 nm

Increments for each substituent :

- Alkyl or ring residue	o, m 3; p 10 nm
- OH, -OCH, -O Alkyl	o, m 7; p 25 nm
- O-	o 11; m, 20; p 78 nm
- Cl	o, m 0 (zero); p 10 nm
- Br	o, m 2; p 15 nm
- NH ₂	o, m 13; p 58 nm
- NHCOCH ₃	o, m 20; p 45 nm
- NHCH ₃	p 73 nm
- N(CH ₃) ₂	o, m 20; p 86 nm

NMR (PRM) Chemical Shift

Type of proton	Chemical Shift ppm (δ)	Type of proton	Chemical Shift ppm (δ)
Primary RCH ₃	0.9	Alcohols HC-OH	3.4-4
Secondary R ₂ CH ₂	1.3	Ethers HC-OR	3.3-4
Tertiary R ₃ CH	1.5	Esters RCOO-CH	3.7-4.1
Vinyl C=C-H	1.6-5.9	Acids HC-COOH	2-2.6
Acetylenic C=C-H	2-3	Carbonyl HC-C=O	2-2.7
Aromatic Ar-H	6-8.5	Aldehydic HCHO	9-10
Benzyl Ar-C-H ₂	2.2-3	Hydroxylic R-OH	1-5.5
Allylic C=C-CH ₃	1.7	Phenolic Ar-OH	4-12
Chloride HC-Cl	3-4	Enolic C=C-OH	15-17
Bromide HC-Br	2.5-4	Carboxylic R-COOH	10.5-12
Iodide HC-I	2-4	Esters HC-COOR	2-2.2
Amino R-NH ₂	1-6	Cyclopropane 0.22	

MAF-776]

6

[Contd.

[3]

Aromatic Substitution type C - H out of plane bending

Number of adjacent Hydrogen atom	Frequency
5	750 (s) & 700 (s)
4	750
3	780
2	830
1	880

SELECTED IR - GROUP FREQUENCIES

Group	Compounds	Frequency $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
$\text{C}-\text{H}$	Alkane, stretching	2850 - 2960 (s)
	Alkane, bending	1430 - 1480
$\text{C}-\text{H}$	Alkane, stretching	3010 - 3095 (m)
	Alkene, bending (cis)	70 - 780 (s)
	Alkene, bending (trans)	900 - 980 (s)
$\equiv\text{C}-\text{H}$	Alkyne, stretching	3200 - 3300 (s)
$\text{Ar}-\text{H}$	Aromatic, stretching	3000 - 3100 (m)
	Aromatic, bending (out of plane)	
	Mono substituted	770 - 730 (s)
	Ortho substituted	and 710 - 690
	meta substituted	735 - 770 (s)
	para substituted	and 690 - 710 (s)
$\text{C}=\text{O}$	Aldehyde stretching (two bonds)	750 - 810 (s)
$\text{C}-\text{Me}_2$	C - H (bending)	800 - 860 (s)
		2820 - 2900
$\text{C}=\text{C}$	Alkane	1380 - 1385, 1395 - 1370
$\text{C}=\text{C}$	Alkene cis	600 - 1500
	Alkene trans	1650 - 1660
	Alkyne	1670 - 1680
$\text{C}=\text{C}$	Aromatic ring	1620 - 1680 (v)
$\text{C}=\text{C}$	Alkyne	2100 - 2260 (v)
$\text{C}-\text{O}$	Alcohols, Phenols, Acids	1500 - 1600 (v)
		(a group of bands)
$\text{C}=\text{O}$	Alddehydes, Ketones, Acids, Esters	1050 - 1300 (s)
$\text{C}=\text{O}$	Amides (-CONH ₂)	1690 - 1760 (s)
		1650 - 1680 (s)

[4]

$\text{O}=\text{C}-\text{O}$	Anhydride (Two bands)	1740 - 1790 (s)
		1800 - 1850 (s)
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	Ether	1150 - 1070 (s)
$\text{O}-\text{H}$	Monomeric Alcohols, Phenols	3590 - 3650 (v)
$\text{O}-\text{H}$	H - bonded Alcohols, Phenols	3200 - 3600 (v)
$\text{O}-\text{H}$	Monomeric Carboxylic Acid	3500 - 3650 (m)
$\text{O}-\text{H}$	H - bonded Carboxylic acid	2500 - 3000 (v, b)
$\text{C}-\text{N}$	Amide, Amine - C = N -	1180 - 1360 (s)
$\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile	2210 - 2280 (s)
$\text{N}-\text{H}$	Amide, Amine	3200 - 3500 (m)
$\text{N}-\text{O}_2$	Nitro (Two bands)	1300 - 1370 (s)
$\text{C}-\text{X}$	Halide	500 - 800

CMR - Chemical Shifts:

Alkanes	δ ppm	Ethers	δ ppm
Cyclopropanes	0 - 8	CH_2-O	45 - 60
Cycloalkanes	5 - 25	RCH_2-O	42 - 70
$\text{R}-\text{CH}_3$	5 - 25	$\text{R}_2\text{CH}-\text{O}$	65 - 77
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	22 - 45	$\text{R}_1\text{C}-\text{O}$	70 - 83
R_2CHR	30 - 58		
$\text{R}_2\text{C}-\text{R}$	28 - 50		
Halogens		Unsaturated Compounds	
CH_3X	5 - 25	Aromatics	110 - 133
RCH_2X	5 - 38	Alkenes	100 - 143
R_2CHX	30 - 62	Alkynes	75 - 95
R_2CX	35 - 75	Carbonyl Carbons	
Amines		R COOR	160 - 177
CH_3-N	10 - 45	R COOH	162 - 183
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}$	45 - 55	R CHO	185 - 205
$\text{R}_2\text{C}-\text{N}$	60 - 75	R COR	190 - 220
		Hetro atoms	
RCH_2-S	22 - 42	$\text{Ar}-\text{N}$	130 - 138
RCH_2-P	10 - 25	$\text{Ar}-\text{O}$	130 - 150
$\text{Ar}-\text{P}$	120 - 130	$\text{R}-\text{CN}$	118 - 123