

材化部 17 级 分析化学 (一下) 测验 (二)

(2019, 6)

学号 170904011

姓名 张园园

成绩 95

30

一、选择题 (每题 2 分, 共 30 分)

1. 下列化合物中, 哪种有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁?

(1) 一氯甲烷 (2) 丙酮 (3) 乙烷 (4) 乙醇

2. 指出下列不正确的说法?

(1) 分子荧光光谱通常是吸收光谱的镜像 (2) 分子荧光光谱与激发波长有关 (3) 分子荧光光谱与激发波长无关 (4) 荧光强度与激发光强度成正比

3. 基于吸收原理的分析方法是

(1) 原子荧光光谱法 (2) 分子荧光光谱法 (3) 光电直读光谱法 (4) 紫外-可见分光光度法

4. 色散型分光光度计检测器多用

(1) 电子倍增器 (2) 光电倍增管 (3) 高真空光电倍增管 (4) 无线电倍增管

5. 在分子荧光分析中, 下面说法不正确的是

(1) 吸收电子基团常使荧光增强 (2) 将一个大原子序数的原子引入到体系中, 使荧光减弱 (3) 与 π 电子体系作用小的取代基引入, 对荧光影响不明显 (4) 给电子基团常使荧光增强

6. 双光束分光光度计与单光束分光光度计相比, 其突出优点是

(1) 可以扩大波长的应用范围 (2) 可以采用快速响应的检测系统 (3) 可以抵消吸收池的变化而产生的误差 (4) 可以抵消因光源的变化而产生的误差

7. 下列哪一种分子的去激发过程是荧光过程?

(1) 分子从第一激发单重态的最低振动能级返回到基态 (2) 分子从第一激发单重态的某个低振动能级过渡到第一激发单重态 (3) 分子从第一激发单重态非辐射跃迁至三重态 (4) 分子从第一激发三重态的最低振动能级返回到基态

8. 红外光谱仪光源使用

(1) 钨灯 (2) 碘钨灯 (3) 空心阴极灯 (4) 能斯特灯

9. 符合朗伯-比耳定律的有色溶液稀释时, 其最大吸收峰的波长位置

(1) 向长波方向移动 (2) 向短波方向移动 (3) 不移动, 但最大吸收峰强度降低 (4) 不移动, 但最大吸收峰强度增大

10. 在分子荧光法中, 以下说法中正确的是

(1) 激发过程中的电子自旋虽不变, 但激发态已不是单重态 (2) 激发态电子的自旋不成对, 此状态称为单重态 (3) 激发三重态能级比相应激发单重态能级要低一些

11. 在分子荧光分析中, 在下列哪一种条件下, 荧光强度与浓度成正比?

(1) 在稀溶液中 (2) 在浓溶液中 (3) 在中等浓度溶液中 (4) 用更灵敏的检测器

12. 在分子荧光分析中, 在下列哪一种条件下, 荧光强度与浓度成正比?

(1) 在稀溶液中 (2) 在浓溶液中 (3) 在中等浓度溶液中 (4) 用更灵敏的检测器

13. 在红外光谱分析中, 用 KBr 制作试样池, 这是因为:

(1) KBr 晶体在 4000~400 cm⁻¹ 范围内不会吸收红外光 (2) KBr 在 4000~400 cm⁻¹ 范围内有良好的红外光吸收特性 (3) KBr 在 4000~400 cm⁻¹ 范围内无红外光吸收 (4) 在 4000~400 cm⁻¹ 范围内, KBr 对红外光无吸收

14. 用红外吸收光谱法测定有机物结构时, 试样应该是

(1) 单质 (2) 纯净物 (3) 混合物 (4) 任何试样

15. 试比较同一周期内下列情况的伸缩振动 (不考虑氢键与生成氢键) 产生的红外吸收频率最小的是

(1) C-H (2) N-H (3) O-H (4) F-H

二、填空题 (每题 2 分, 共 10 分)

1. 通常有机化合物异构体中, 反式异构体的紫外-可见最大吸收波长比顺式的 (长或短), 摩尔吸收系数 (大或小)。

2. 荧光物质分子、溶剂分子或溶质分子之间相互作用, 使荧光强度减弱甚至消失的现象称为 (猝灭)。

3. 斯托克斯荧光是指 (发射光波长比吸收光波长长)。

4. 红外吸收光谱中波数在 1500 cm⁻¹ 以下的称为 (指纹区), 利用此光谱可识别一些 (官能团)。

5. 红外吸收光谱的产生必须同时满足的两个条件: 1. 有合适的红外光源; 2. 有合适的检测器。

三、计算题 (共 20 分)

1. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

2. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

3. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

4. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

5. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

6. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

7. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

8. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

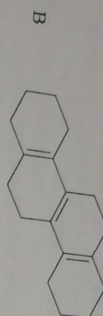
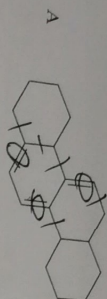
9. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

10. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

11. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

12. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。

13. (5 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长 (任选一种)。



Woodward 规则:

- 链状共轭二烯母体基本值为 217nm
- 同环二烯母体基本值为 253nm
- 异环二烯母体基本值为 214nm
- 共轭系统每增加一个双键加 30nm
- 烷基加 5nm
- 共轭体系上环外双键加 5 nm。

A: "母体: 同环=常: 253mm

其軌距流加— \bar{J} 及 \bar{J} 通: 30mm

13/ 干涉双缝: $3 \times 5 = 15 \text{ mm}$

(4) 元素量: $5 \times 5 = 25 \text{ mm}$

2. (5 分)

C=O 与 C-H 伸缩振动吸收，二者键力常数之比 $k(\text{C=O}) : k(\text{C-H}) = 1 : 2.42$ ，C-O 在 $8.966\mu\text{m}$ 处有吸收峰，问 C=O 吸收峰的波数是多少？

$$\sigma = 1307 \sqrt{\frac{k}{M}}$$

$$\sigma_{C=O} = \sigma_{C=O} = \sqrt{k_{(C=O)}} = \sqrt{k_{(C=O)}}$$

$$\therefore \frac{10^{-4}}{\lambda} = \frac{10^{-4}}{8.76 \times 10^{-8} \text{ m}} = 11.15 \text{ cm}^{-1}$$

1:15b.

$$\therefore \sigma_{C=O} = 1.56 \sigma_{C-O} = 17.40 \text{ cm}^{-1}$$

3. (10 分)

NO_2^- 离子在 353nm 处 $\epsilon_{353} = 23.3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $\epsilon_{353} \text{ 在 } 302^\circ \text{C}$ 为 2.50, NO_3^- 离子在 355nm 处吸收可以忽略, 在波长 302nm 处 $\epsilon_{302} = 7.24 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。今有一含 NO_2^- 和 NO_3^- 离子的试液, 用 1.00cm 吸收池测得 $A_{302} = 1.010$ 、 $A_{355} = 0.730$ 。计算试液中 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度。

解

设 NO_2^- 浓度为 C_1 , NO_3^- 浓度为 C_2 , 在 25°C 时 $\epsilon_{\text{NO}_2^-} = 27.6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{40\text{ nm}}^{\text{Ad}_5} &= 23.3 \pm 2.50 = 9.32 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm)} \\ \varepsilon_{40\text{ nm}}^{\text{Ad}_5} &= 7.24 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm)} \end{aligned}$$

$$A^{702} = \epsilon_{302}(m_2) \times b \times G_1 + \epsilon_{302}(m_5) \times b \times G_2 = 1.010 \quad \text{①}$$

$$A^{55} = \varepsilon_{45}(\text{NO}_2^-) \times b \times c = 0.730 \quad (2)$$

①、② 已知，求得：

$$C_1 = 3.13 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_2 = 9.92 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

~~$$C(NOS^-) = 9.92 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$~~

$$\therefore C(NO_2^-) = 3.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

四、问答题 (共40分)

① 在紫外吸收光谱曲线中的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁?

$n \rightarrow \infty$ 时, $\max_{1 \leq i \leq n} \min_{1 \leq j \leq n} a_{ij}$ 与 $\min_{1 \leq j \leq n} \max_{1 \leq i \leq n} a_{ij}$ 相等, 称为鞍点。
 ② $\pi \rightarrow \infty$ 时, $\max_{1 \leq i \leq \pi} \min_{1 \leq j \leq \pi} a_{ij}$ 与 $\min_{1 \leq j \leq \pi} \max_{1 \leq i \leq \pi} a_{ij}$ 相等, 称为鞍点。

共振过程中, $\pi \rightarrow \pi^+ \pi^-$ 产生的 π 介子强度随 \sqrt{s} 增大而 $n \rightarrow n^+ \pi^-$ 增大

(10分) 荧光光谱法的灵敏度一般要比吸收光谱法的灵敏度高, 试解释原因

① 荧光光谱法是低浓度检测, 比吸收光谱法灵敏度高

② 光/50° 的池底 90°，而雨影河 不被光/50° 照到

(3) $I = \frac{1}{2} \pi r^2$ 通过右面强磁场时磁通量变化

(3) 在稀硝酸的溶液中， Fe^{2+} 通过氧化成为 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

其為強硬之非強硬也。而直硬高強非強硬者起向
其強硬而吸收為高——不行

3. (20分)

(1) 介绍双波长分光光度计的原理; (2) 其定量依据是什么? (3) 试总结双波长分光光度计的特点。

(11) 原理: 对于两单波的不同光(λ_1, λ_2)交替通过样片, 从而得到干涉图。

11. $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$, $A_1 = abc$, $A_2 = abc$

$$\Delta A = A_2 - A_1 = (c_2 - c_1)bc$$

① $\frac{11}{12} \div \frac{1}{3} = \frac{11}{12} \times 3 = \frac{11}{4}$

② 因同一来源, 减少) 由于供给不足而减少

③ 混合材料、混合组

4) ~~পেপার~~ উদ-প্রদে, ~~পেপার~~ উদ-প্রদে $\frac{1}{2}$ লিটারে