

10

## 材化部 21 级 分析化学 (一下) 测验 (二)

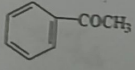
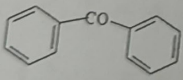
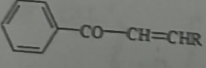
(2023 年 5 月)

成绩

65

题号	1	2	3	4	5	6	7	8
答案	2	3	4	1	4	2	3	3
题号	9	10	11	12	13	14	15	
答案	3	3	4	1	4	4	3	

一、选择题 (每题 2 分, 共 30 分)

1. 下列化合物中, 同时有  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁的化合物是 ( )  
 (1) 一氯甲烷 (2) 丙酮 (3) 1, 3-丁二烯 (4) 甲醇
2. 物质与电磁辐射相互作用后, 产生紫外可见吸收光谱, 这是由于 ( )  
 (1) 分子的振动; (2) 分子的转动; (3) 原子核外层电子的跃迁; (4) 原子核内层电子的跃迁
3. 指出下列化合物中, 哪一个化合物能吸收波长较长的辐射 ( )  
 (1)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$  (2)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$   
 (3)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$  (4)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$
4. 紫外可见分光光度分析中, 在某浓度下以 1.0 cm 吸收池测定透光度为 T。若浓度增大 1 倍, 透光度为 ( )  
 (1)  $T^2$  (2)  $T/2$  (3)  $2T$  (4)  $T^{1/2}$
5. 分子的去激发过程, 哪一种是无辐射跃迁 ( )  
 (1) 荧光 (2) 延迟荧光 (3) 磷光 (4) 外转换
6. 下列有关磷光和荧光的说法中, 不正确的是 ( )  
 (1) 都是光致发光 (2) 荧光的波长比磷光的波长短  
 (3) 荧光的频率比磷光的频率大 (4) 荧光的波长比磷光长
7. 羰基化合物中,  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动频率最低者是 ( )  
 (1)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (2)   
 (3)   
 (4) 
8. 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  
 (4) 单重态到三重态的激发概率高于单重态到单重态
9. 符合朗伯-比尔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. 在分子荧光分析法中, 以下说法正确的是 ( )

- (1) 分子中 $\pi$ 电子共轭程度越大, 荧光越易发生, 且向短波方向移动  
 (2) 只要物质具有与激发光相同的频率的吸收结构, 就会产生荧光  
 (3) 分子中 $\pi$ 电子共轭程度越大, 荧光越易发生, 且向长波方向移动  
 (4) 非刚性分子的荧光强于刚性分子

- 4 11. 指出下列说法中哪个有错误? ( )  
 (1) 荧光和磷光光谱都是发射光谱 (2) 磷光发射发生在三重态  
 (3) 磷光强度  $I_p$  与浓度  $c$  的关系与荧光一致  
 (4) 磷光光谱与最低激发三重态的吸收带之间存在着镜像关系

12. 在分子荧光分析法中, 下面说法正确的是 ( )  
 (1) 荧光发射光谱不随激发波长的变化而改变  
 (2) 荧光发射光谱要随激发波长的变化而改变  
 (3) 荧光激发光谱与它的紫外-可见吸收光谱互为镜像对称关系  
 (4) 荧光发射光谱与它的紫外-可见吸收光谱形状相似且波长位置也一样

- 4 13. 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) 可以抵消吸收池所带来的误差 (4) 可以抵消因光源的变化而产生的误差

- 4 14. 水分子有几个红外谱带, 波数最高的谱带对应于何种振动? ( )  
 (1) 4 个, 不对称伸缩 (2) 4 个, 弯曲  
 (3) 3 个, 不对称伸缩 (4) 3 个, 对称伸缩

- 3 15. 一化合物溶解在己烷中, 其  $\lambda_{\max}^{\text{己烷}} = 305 \text{ nm}$ , 而在乙醇中时,  $\lambda^{\text{乙醇}} = 307 \text{ nm}$ , 引起该吸收的电子跃迁类型是 ( )

- (1)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (2)  $n \rightarrow \pi^*$  (3)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (4)  $n \rightarrow \sigma^*$

## 二、填空题 (每题 2 分, 共 10 分)

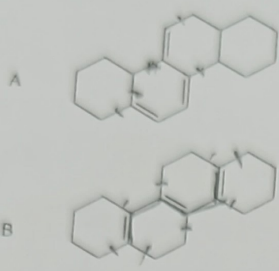
- (1) 生色团是指能够产生  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁和  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁的基团。  
 (2) 与生色团或饱和烃相连的杂原子 (助色团) 对紫外可见吸收的影响有: 使吸收光谱红移, 增强吸收, 增大吸收峰。  
 (3) 在分子发光光谱中, 激发态分子的无辐射跃迁过程有: 内转换; 外转换; 系间跃迁; 振动弛豫。  
 (4) 在紫外可见分光光度计中, 常因波长范围不同而选用不同的光源, 下面 2 种光源, 各适用的光区为: (1) 钨灯用于 可见光; (2) 低压直流氢放电灯用于 紫外光。  
 (5) 红外吸收光谱的产生必须同时满足的两个条件: 能量必须匹配; 分子发生振动时必须伴随着偶极矩的变化。

## 三、计算题 (共 20 分)

1. (10 分) 请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长。



+10



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

A. 同环二烯 253nm  
 共轭双键 30nm  
 环外双键  $3 \times 5 = 15nm$   
 烷基基  $5 \times 5 = 25nm$   
 $\lambda_{max} = 253 + 30 + 15 + 25 = 323nm$

B. 同环二烯 253nm  
 共轭双键 30nm  
 环外双键 0  
 烷基基  $8 \times 5 = 40nm$   
 $\lambda_{max} = 253 + 30 + 0 + 40 = 323nm$

2. (10 分) 用分光光度法测定酸碱指示剂 HIn 的离解常数。HIn 的总浓度为  $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 测量时, 用 1 cm 吸收池和相同波长, 其结果如下:

溶液号	其它成分	吸光度
1	0.100 mol·L <sup>-1</sup> HCl	0.085
2	pH = 5.00 缓冲溶液	0.351
3	0.100 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	0.788

若加入的酸碱试剂无吸收, 试求该指示剂 HIn 的离解常数。

解:  $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$   $\text{pH} = 5.00 \Rightarrow [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

~~$A = \epsilon_{\text{H}} \cdot b \cdot c_{\text{HCl}}$~~   ~~$A = \epsilon_{\text{H}} \cdot b \cdot c$~~

~~$0.085 = \epsilon_{\text{H}} \times 1 \times 0.100$~~   ~~$\Rightarrow \epsilon_{\text{H}} = 0.85 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$~~

~~$\Rightarrow \epsilon_{\text{H}} = 0.85 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$~~   ~~$\epsilon_{\text{In}^-} = 1.89 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$~~

~~$A = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot c_{\text{In}^-}$~~   ~~$A = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot c$~~

$A_1 = \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c$   $A = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot c$

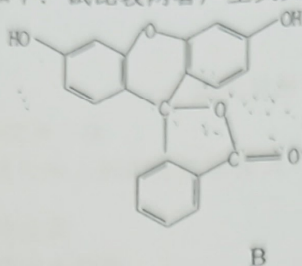
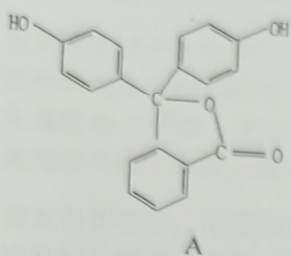
$A_2 = \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c$   $\Rightarrow \begin{cases} \epsilon_{\text{H}} = \\ \epsilon_{\text{In}^-} = \\ \epsilon_{\text{HIn}} = \end{cases}$

$A_3 = \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c$

四、 问答题 (共 40 分)

+20 1. (5 分) 为什么原子发射光谱是线光谱, 而分子发光光谱是带光谱?

2. (10分) A 和 B 化合物的结构如下：试比较两者产生荧光的能力，并说明其原因。



产生荧光的条件为①有一定的量子产率；②具有刚性结构

从结构上来看，A分子三个苯环相连的碳原子是一个可以转动的键，所以A分子不是一个刚性结构，B分子通过氧原子键把分子固定起来，故B分子是一个刚性结构，且由于共轭作用，给电子提高了其产生荧光的能力。

3. (10分) 在紫外可见吸收光谱中，有机化合物的电子跃迁类型有哪几类？其产生的吸收带各有什么特点？

①  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁 ②  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁 ③  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁 ④  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁

$n \rightarrow \sigma^*$  跃迁的摩尔吸收系数较大，有  $10^3$  数量级

$n \rightarrow \pi^*$  跃迁的摩尔吸收系数最大，一般存在  $10^3$  数量级

4. (15分) (1) 试比较双光束和双波长分光光度法在仪器结构上有何不同；(2) 两者测量的原理分别是什么？(3) 各有什么特点？

(1) 双光束是用两条波长相同的光照射样品和空白，在一条直线上，有两个样品池。双波长是用两条波长不同的光照射样品，仪器结构上有一个样品池。

(2) 双光束是利用空白溶液消除干扰  $A = -\lg T = -(\lg T_1 - \lg T_2) = \lg \frac{T_2}{T_1}$

双波长是用吸光度之差  $A_1 = \epsilon_1 \cdot b \cdot c$   $A_2 = \epsilon_2 \cdot b \cdot c$   
 $\Delta A = (\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot b \cdot c$  得到吸光度之差与浓度成正比

(3) 双波长特点：①可以测定复杂试样和混浊样品

②可以测定低吸光度  
 ③消除了样品池的不同和配制参比溶液的误差  
 ④消除了因光源变化产生的误差