

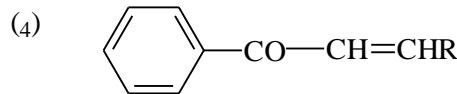
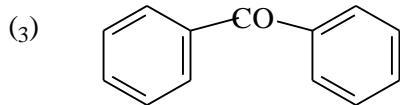
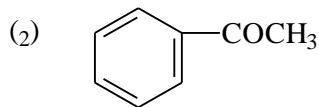
材化部 20 级 分析化学（一下）测验（二）

(2022、5)

学号_____ 姓名_____ 成绩_____

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 (2)
(1) 一氯甲烷 (2) 丙酮 (3) 1, 3—丁二烯 (4) 甲醇
2. 指出下列不正确的说法？ (2)
(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) 分子荧光光谱较激发光谱波长长
(4) 荧光强度与激发光强度呈正比
3. 物质的紫外可见吸收光谱的产生是由于 (3)
(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
4. 色散型红外分光光度计检测器多用 (3)
(1) 电子倍增器 (2) 光电倍增管
(3) 高真空热电偶 (4) 无线电线圈
5. 在分子荧光分析法中，下面说法不正确的是 (1)
(1) 吸电子基团常使荧光增强
(2) 将一个高原子序数的原子引入到 π 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 (4)
(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
7. 下列哪一种分子的去激发过程是荧光过程？ (1)
(1) 分子从第一激发单重态的最低振动能级返回到基态
(2) 分子从第二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 (4)
(1) 氖灯 (2) 碘钨灯 (3) 空心阴极灯 (4) 能斯特灯
9. 羰基化合物中，C=O 伸缩振动频率最低者是 (3)
(1) CH_3COCH_3



10. 在分子荧光法中，以下说法中正确的是 (3)
 (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三重态到单重态
11. 在分子荧光测量中，在下列哪一种条件下，荧光强度与浓度呈正比？ (2)
 (1) 荧光量子产率较大 (2) 在稀溶液中
 (3) 在特定的激发波长下 (4) 用高灵敏度的检测器
12. 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 (3)
 (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
13. 在红外光谱分析中，用 KBr 制作为试样池，这是因为： (3)
 (1) KBr 晶体在 4000~400 cm⁻¹ 范围内不会散射红外光
 (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 对红外无反射
14. 用红外吸收光谱法测定有机物结构时，试样应该是 (2)
 (1) 单质 (2) 纯物质 (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(不考虑费米共振与生成氢键)产生的红外吸收峰，频率最小的是 (1)
 (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_____。
3. 斯托克斯荧光是指_____。
4. 红外吸收光谱中波数在 1500 cm⁻¹ 以下的称为_____，利用此光谱可识别一些_____。

特定物质_____。

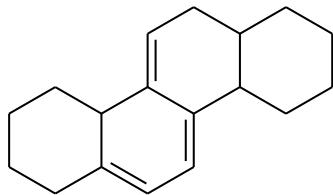
5. 红外吸收光谱的产生必须同时满足的两个条件：1._____。
2._____。

三、计算题（共 20 分）

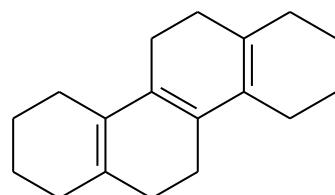
1. (5 分)

请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长。

A



B



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。

[答] A. 同环二烯母体基本值为 253 nm

加一个共轭双键 30

加三个环外双键 15

五个烷基同共轭体系相连 25

323 nm

B. 同环共轭二烯母体基本值 253 nm

加一个共轭双键 30

八个烷基同共轭体系相连 40

2. (5 分)

C-O 与 C=O 伸缩振动吸收，二者键力常数之比 $k(C-O) : k(C=O) = 1:2.42$, 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？

3. (10 分)

据报道，通过与某配体形成配合物可同时测定钴和镍。在 365nm 时，某配体与钴和镍形成的配合物的摩尔吸收系数分别为 $\varepsilon_{Co}=3.53 \times 10^3$ L/(moL·cm) , $\varepsilon_{Ni}=3.23 \times 10^3$ L/(moL·cm); 而同样条件下，在 700nm 处，则 $\varepsilon_{Co}=428.9$ L/(moL·cm), $\varepsilon_{Ni}=0$ 。用 1.00cm 吸收池测量某溶液，在波长为 365nm 及 700nm 处测得的吸光度分别为 $A_{365}=0.724$ 和 $A_{700}=0.0710$ 。计算该溶液中镍和钴的浓度。

解：根据吸光度的加和性得：

$$\text{在 } 365\text{nm 处} \quad 0.724 = 3.53 \times 10^3 \times 1.00 \times c_{Co} + 3.23 \times 10^3 \times 1.00 \times c_{Ni}$$

$$\text{在 } 700\text{nm 处} \quad 0.071 = 4.289 \times 10^2 \times 1.00 \times c_{Co} + 0$$

$$\text{解得 } c_{Co} = 0.071 / 428.9 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

将 c_{Co} 代入第一式得

$$c_{Ni} = (0.724 - 3.530 \times 1.66 \times 10^{-4}) / 3.230 = 4.32 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

四、问答题 (共 40 分)

1. (5 分) 如何区别紫外吸收光谱曲线中的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁？(给出 2 种区别方法)

答：它们的摩尔吸收系数差异很大，故可用摩尔吸收系数不同加以区别 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 的 ε 10^4)；也可在不同极性溶剂中测定最大吸收波长，观察红移和紫移 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 溶剂极性增加，红移)，以区别这两种跃迁类型。

2. (5 分) 在实际中，怎样区分荧光和磷光？(给出 2 种区分方法)。

答：1，考察光的寿命长短，荧光寿命短。

荧光：当入射光停止照射后荧光即消失，其寿命大约为

$$10^{-8} \text{ s}.$$

磷光：磷光的寿命较长，大约为 $10^{-3} \sim 10 \text{ s}$ ，当入射光停止照射后还可以观察到磷光。

2，考察波长，荧光的波长比磷光波长短。

3. (15分) 傅里叶变换红外光谱法的主要特点?

4. (15分)

(1) 双波长分光光度计的定量依据是什么? (2) 试总结双波长分光光度计的特点。