

材化部 19 级 分析化学 (一下) 测验 (二)

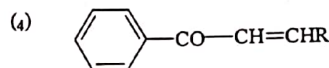
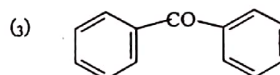
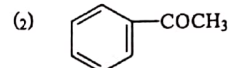
(2021、6)

学号 1909401141 姓名 朱煜 成绩 97

一、 选择题 (每题 2 分, 共 30 分)

- 基于吸收原理的分析方法是 (4)
 - 原子荧光光谱法
 - 分子荧光光度法
 - 光电直读光谱法
 - 紫外及可见分光光度法
- 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)
 - 一氯甲烷
 - 丙酮
 - 1, 3-丁二烯
 - 甲醇
- 指出下列不正确的说法? (2)
 - 分子荧光光谱通常是吸收光谱的镜像
 - 分子荧光光谱与激发波长有关
 - 分子荧光光谱较激发光谱波长长
 - 荧光强度与激发光强度呈正比
- 色散型红外分光光度计检测器多用 (3)
 - 电子倍增器
 - 光电倍增管
 - 高真空热电偶
 - 无线电线圈
- 在分子荧光分析法中, 下面说法不正确的是 (1)
 - 吸电子基团常使荧光增强
 - 将一个高原子序数的原子引入到 π 体系中, 使荧光减弱
 - 与 π 电子体系作用小的取代基引入, 对荧光影响不明显
 - 给电子基团常使荧光增强
- 乙炔分子振动自由度是 3+4-5 (3)
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
- 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
 - 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
 - 分子从第一激发单重态非辐射跃迁至三重态
 - 分子从第一激发三重态的最低振动能级返回到基态
- 荧光计与分光光度计的主要不同是什么? 磷光计与荧光计的主要差别是什么? (2)
 - 光路设计不同; 光路设计不同;
 - 光路设计不同; 磷光计比荧光计多装有液氮的杜瓦瓶及斩波器;
 - 检测器不同; 磷光计比荧光计多装有液氮的杜瓦瓶及斩波器;
 - 检测器不同; 光路设计不同。
- 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)
 - 向长波方向移动
 - 向短波方向移动
 - 不移动, 但最大吸收峰强度降低
 - 不移动, 但最大吸收峰强度增大
- 在分子荧光法中, 以下说法中正确的是 (3)
 - 激发过程中的电子自旋虽不变, 但激发态已不是单重态

- 激发态电子的自旋不成对, 此状态称为单重态
 - 激发三重态能级比相应激发单重态能级要低一些
 - 单重态到三重态的激发概率高于单重态到单重态
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)
- 荧光量子产率较大
 - 在稀溶液中
 - 在特定的激发波长下
 - 用高灵敏度的检测器
12. 羰基化合物中, $C=O$ 伸缩振动频率最低者是 (3)
- CH_3COCH_3



13. 在红外光谱分析中, 用 KBr 制作为试样池, 这是因为: (3)
- KBr 晶体在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内不会散射红外光
 - KBr 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有良好的红外光吸收特性
 - KBr 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内无红外光吸收
 - 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, KBr 对红外光无反射
14. 用红外吸收光谱法测定有机物结构时, 试样应该是 (2)
- 单质
 - 纯净物
 - 混合物
 - 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)
- C-H
 - N-H
 - O-H
 - F-H

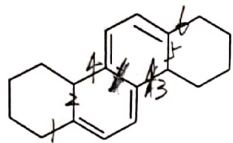
二、 填空题 (每题 2 分, 共 10 分)

- 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 (长或短), 摩尔吸收系数 大 (大或小)。
- 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 荧光猝灭。
- 斯托克斯荧光是指 发射波长大于吸收波长时荧光。
- 盛放试样的样品池由透明的材料制成, 在紫外光区工作时采用 石英玻璃 材料; 可见光区用硅酸盐玻璃; 红外光区选用 氯化钠 制成吸收池窗口。
- 常用的红外光谱仪光源有 能斯特灯 和 硅碳棒。

三、 计算题 (共 20 分)

- (5 分)

请用 Woodward 规则计算下列化合物的最大吸收波长。



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.

解: 同环二烯母体 253nm
共轭双键的增加 30x2 nm
环外双键 5x4 nm
烷基 5x6 nm

$$\lambda_{\max} = 253 + 30 \times 2 + 5 \times 4 + 5 \times 6 = 363 \text{ nm}$$

2. (5 分)

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

解: $M = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \approx 6.857$

$$\lambda_{\text{C}=\text{O}} = 8.966 \mu\text{m} = 8.966 \times 10^{-4} \text{ cm} \Rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}} = \frac{1}{8.966 \times 10^{-4}} \approx 1115.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{C}=\text{O}} &= 1307 \sqrt{\frac{K_{\text{C}=\text{O}}}{M}} \\ \sigma_{\text{C}=\text{O}} &= 1307 \sqrt{\frac{K_{\text{C}=\text{O}}}{M}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}} = \sqrt{\frac{K_{\text{C}=\text{O}}}{K_{\text{C}=\text{O}}}} \sigma_{\text{C}=\text{O}} = \sqrt{2.42} \times 1115.3 \approx 1735.038 \text{ cm}^{-1}$$

3. (10 分)

NO_2^- 离子在 355 nm 处 $\epsilon_{355} = 23.3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $\epsilon_{355}/\epsilon_{302} = 2.50$, NO_3^- 离子在 355 nm 处吸收可以忽略, 在波长 302 nm 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 1.00 cm 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: $\text{NO}_2^-: \epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-} = 23.3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ $\epsilon_{302}^{\text{NO}_2^-} = \frac{\epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-}}{2.5} = 9.32 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

$\text{NO}_3^-: \epsilon_{355}^{\text{NO}_3^-} = 0 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ $\epsilon_{302}^{\text{NO}_3^-} = 7.24 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

根据 A 的可加性 $\begin{cases} A_{355} = \epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-} b C_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{355}^{\text{NO}_3^-} b C_{\text{NO}_3^-} \\ A_{302} = \epsilon_{302}^{\text{NO}_2^-} b C_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{302}^{\text{NO}_3^-} b C_{\text{NO}_3^-} \end{cases}$

$$\Rightarrow \begin{cases} 0.73 = 23.3 C_{\text{NO}_2^-} \\ 1.01 = 9.32 C_{\text{NO}_2^-} + 7.24 C_{\text{NO}_3^-} \end{cases} \text{ 解得 } \begin{cases} C_{\text{NO}_2^-} = 0.03133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ C_{\text{NO}_3^-} = 0.09917 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

四、问答题 (共 40 分)

1. (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。

解 1) 原理: 用两束波长分别为 λ_1 和 λ_2 的单色光依次通过样品池照射到检测器上

2) 定量依据: $\begin{cases} A_1 = \epsilon_{\lambda_1} b c \\ A_2 = \epsilon_{\lambda_2} b c \end{cases} \Rightarrow \Delta A = (\epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_2}) b c$
(吸光度之差与浓度成正比)

3) 特点: ① 可测混合组分和混浊试样
② 避免了参比池的不同和制备参比溶液时产生的误差
③ 用同一光源, 可消除光源波动造成的影响
④ 可测散射吸光度

2. (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。

解: ① 一般的吸收光谱法仪器都在一条直线上, 背景大, 信噪比低, 干扰多
荧光光谱法光源与检测器呈 90° , 故在暗背景下测量, 信噪比高, 干扰小
② 一般的吸收光谱法测的是发射光的吸收情况, 且 $A = -\lg(I/I_0) = \epsilon b c$, 增大光源强度时, $\lg(I/I_0)$ 变化不是很大, 故灵敏度不高
荧光光谱法测的是荧光的激发情况, $I_f = 2.303 \epsilon b c I_0$, 当光源强度增加时, I_f 会有较大变化, 故灵敏度高

3. (10 分) 傅里叶变换红外光谱仪的特点是什么?

解: ① 与色散型红外光谱仪相比, 用迈克尔逊干涉仪取代了单色器和狭缝, 发射的激光经干涉后通过样品池, 照射到检测器上, 再对信号进行傅里叶变换处理可得光谱图
② 灵敏度高, 单色器和狭缝的去除提高了光能利用率, 增大了透射光的强度, 使其更易被检测器感知
③ 分辨率高
④ 引入激光干涉仪, 精密度好
⑤ 测量速度快, 不到 1 秒就可以得到红外光谱图
⑥ 测量线性范围宽