

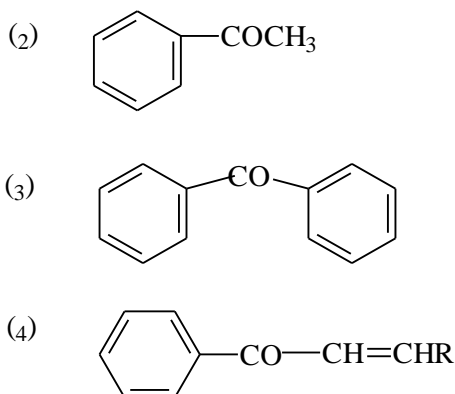
材化部 20 级 分析化学（一下）测验（二）

（2022、5）

学号_____ 姓名_____ 成绩_____

一、 选择题（每题 2 分，共 30 分）

- 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
- 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
- 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
- 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
- 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
- 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
- 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
- 红外光谱仪光源使用 (4)
(1) 氘灯 (2) 碘钨灯 (3) 空心阴极灯 (4) 能斯特灯
- 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)
- 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. 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
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
 - 纯物质
 - 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 荧光的波长大于激发线的波长。
- 红外吸收光谱中波数在 1500cm^{-1} 以下的称为指纹区，利用此光谱可识别一些官能团。

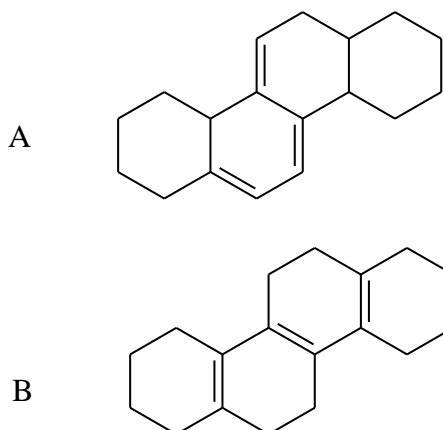
特定物质_____。

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。



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 $k(\text{C-O}) : k(\text{C=O}) = 1:2.42$ ，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 $\varepsilon_{\text{Co}}=3.53 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $\varepsilon_{\text{Ni}}=3.23 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$; 而同样条件下, 在 700nm 处, 则 $\varepsilon_{\text{Co}}=428.9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $\varepsilon_{\text{Ni}}=0$ 。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:

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

$$\text{在 700nm 处} \quad 0.071=428.9 \times 1.00 \times c_{\text{Co}}+0$$

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

将 c_{Co} 代入第一式得

$$c_{\text{Ni}}=(0.724-3530 \times 1.66 \times 10^{-4})/3230=4.32 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

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}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。