

10

材化部 21 级 分析化学(一下) 测验(二)

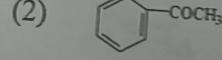
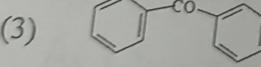
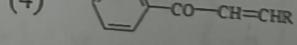
(2023 年 5 月)

成绩

60/65

+26

题号	选择题 (每题 2 分, 共 30 分)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
答案	2	3	4	1	4	14	3	3
题号	9	10	11	12	13	14	15	
答案	3	3	4	1	4	4	3	

2. 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
3. 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
4. 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) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$
5. 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) $T^{1/2}$
4. 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, C=O 伸缩振动频率最低者是 ()
- (1) CH_3COCH_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 π 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 π 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 $\pi \rightarrow \pi^*$ 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 ~~光谱~~ 吸收 ~~端~~ 峰位移 ~~增强~~ 增强 ~~最大吸收峰~~。

(3) 在分子发光光谱中，激发态分子的无辐射跃迁过程有：分子内转换；外转换；分子间跳跃；振动弛豫。

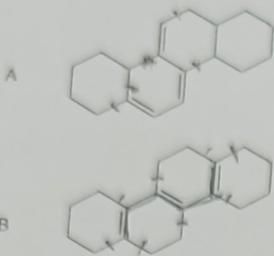
(4) 在紫外可见分光光度计中，常因波长范围不同而选用不同的光源，下面 2 种光源，各适用的光区为：(1) 钨灯用 ~~紫外光~~；(2) 低压直流氢放电灯用 ~~可见光~~。

(5) 红外吸收光谱的产生必须同时满足的两个条件：能级必须匹配；分子发生振动时必须伴随着键极距变化。

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 $3 \times 5 = 15\text{nm}$

烷基 $5 \times 5 = 25\text{nm}$

$$\lambda_{\max} = 253 + 30 + 15 + 25 = 323\text{nm}$$

B. 同环二烯 253nm

共轭双键 30nm

环外双键 0

烷基 $8 \times 5 = 40\text{nm}$

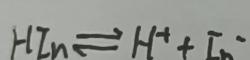
$$\lambda_{\max} = 253 + 30 + 0 + 40 = 323\text{nm}$$

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 ⁻¹ HCl	0.085
2	pH = 5.00 缓冲溶液	0.351
3	0.100 mol·L ⁻¹ 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:

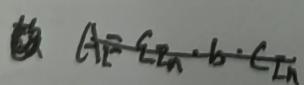


$$\text{pH} = 5.00 \Rightarrow [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} A_1 &= \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c \\ &= 0.085 \times 1 \times 0.100 \\ &\Rightarrow \epsilon_{\text{H}} = 0.85 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_2 &= \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c \\ &\Rightarrow \epsilon_{\text{In}^-} = 0.85 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$



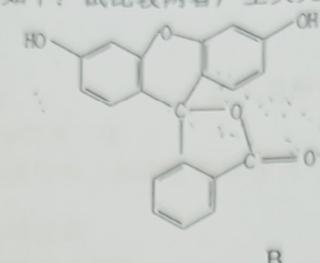
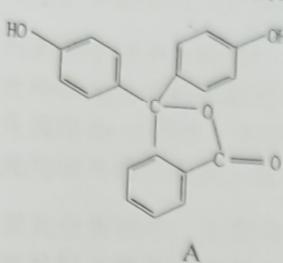
$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c \\ A_2 &= \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c \\ A_3 &= \epsilon_{\text{H}} b \cdot c + \epsilon_{\text{In}^-} b \cdot c + \epsilon_{\text{HIn}} b \cdot c \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_{\text{H}} = \\ \epsilon_{\text{In}^-} = \\ \epsilon_{\text{HIn}} = \end{cases}$$

四、

问答题 (共 40 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, 请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有一定的光量子产率；②具有刚性结构

从结构上来看，A分子三个单环相连的碳原子是一个可以转动的~~刚性~~原子团。B分子通过碳单键把分子固定起来，故B分子是一个刚性结构，但由于~~微~~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 $n \rightarrow 0^*$ 跃迁 ② $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 ③ $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 ④ $6 \rightarrow \infty$ 跃迁

$n \rightarrow 0^*$ 跃迁的摩尔吸光系数最大, 有 10^3 数量级

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸光系数最大, 一般在 10^2

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~~^{一个}光源。双波长是用两条波长不同的光~~照射~~^{交替}照射样品，有~~一个~~^{两个}光源。

(2) 双光束是利用空白溶液消除干扰 $A = \frac{I_0 - I}{I} = \lg T_1 - \lg T_2 = \lg \frac{T_1}{T_2}$
~~可消除背景强度变化~~

双波长是用吸光度之差 $A_1 = \varepsilon_1 b c$, $A_2 = \varepsilon_2 b c$

$\Delta A = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot bC$ 得到吸光度之差与浓度成正比

(3) 双波长特点:①可以测复杂试样和混油样品

② 可见光吸收度

~~消除了背景干扰，精准度高~~ ④ 消除了样品池的不同和配制参比溶液的误差
~~降低了光路波动造成的影响~~ ⑤ 消除了因光源变化产生的误差