

材料部 17 级 分析化学(一下) 测验(二)

(2019. 6)

学号 1709401091

30

姓名 张圆帆

成绩 95

30

1. 下列化合物同时有 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物是 ()

1. 氯甲烷

2. 丙酮

3. 1,3-丁二烯

4. 甲醛

1. 分子荧光光谱通常吸收光谱的镜像

2. 分子荧光光谱与激发波长有关 X

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. 基于吸收原理的分析方法是

1. 原子荧光光谱法

2. 分子荧光光度法

3. 光电直读光谱法

4. 色散型外差光度计检测器多用

从向、横向带

(1) 电子倍增器

(2) 光电倍增管

(3) 高真空热电偶

(4) 无线电电线圈

② 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

2. 将一个高能电子引入到π体系中, 使荧光减弱

3. 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

关注: 双光束

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

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. 可以抵消因光源的变化而产生的误差

4. 可以抵消因光源的变化而产生的误差

5. 双光束

6. 双光束

7. 双光束

8. 双光束

9. 双光束

10. 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呈不对称态称为单重态

2. 激发态电子的自旋不成对, 对称态称为单重态

3. 激发三重态能级比相应激发单重态能级要低一些

1. 答案: 1. 答案: 2. 答案:

3. 答案: 4. 答案:

5. 答案: 6. 答案:

7. 答案: 8. 答案:

9. 答案: 10. 答案:

11. 答案: 12. 答案:

13. 答案: 14. 答案:

15. 答案: 16. 答案:

17. 答案: 18. 答案:

19. 答案: 20. 答案:

21. 答案: 22. 答案:

23. 答案: 24. 答案:

25. 答案: 26. 答案:

27. 答案: 28. 答案:

29. 答案: 30. 答案:

31. 答案: 32. 答案:

33. 答案: 34. 答案:

35. 答案: 36. 答案:

37. 答案: 38. 答案:

39. 答案: 40. 答案:

41. 答案: 42. 答案:

43. 答案: 44. 答案:

45. 答案: 46. 答案:

47. 答案: 48. 答案:

49. 答案: 50. 答案:

51. 答案: 52. 答案:

53. 答案: 54. 答案:

55. 答案: 56. 答案:

57. 答案: 58. 答案:

59. 答案: 60. 答案:

61. 答案: 62. 答案:

63. 答案: 64. 答案:

65. 答案: 66. 答案:

67. 答案: 68. 答案:

69. 答案: 70. 答案:

71. 答案: 72. 答案:

73. 答案: 74. 答案:

75. 答案: 76. 答案:

77. 答案: 78. 答案:

79. 答案: 80. 答案:

81. 答案: 82. 答案:

83. 答案: 84. 答案:

85. 答案: 86. 答案:

1.

材料部 17 级 分析化学(一下) 测验(二)

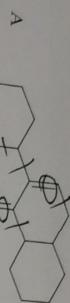
19

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(任选一种)。

2.

3.



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
烯基加 5nm
共轭体系上环外双键加 5 nm。

| | |
|----|---|
| 1. | (10 分) 如何区别紫外吸收光谱曲线中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收? |
| 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。 |

- ① 在样品中加入淬灭剂, 加入后若吸收峰变弱, 则 λ_{max} 变小, 在吸收峰变弱, λ_{max} 变大。
② $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带附近, 在吸收带附近产生淬灭带, 使吸收带变宽。

四、问答题 (共 40 分)

A: (1) 吸伸缩振动吸收: 253nm.
(2) 共轭系统 + 环外双键: 300nm.

B1 不含双键: 245 = 15nm
(4) 完成: $245 + 25 = 270$ nm

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 $8.966\mu\text{m}$

$$\text{解: } \sigma = 1307 / \frac{k}{\lambda} \quad \sigma = \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad \sigma = \frac{10^{-4}}{8.966\mu\text{m}} = 11.15 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore \sigma_{C=O} = \sigma_{C-O} = \frac{|k(C=O)|}{|k(C-O)|} = \frac{1}{2.42} = 0.412$$

$$= 1:1.56 \quad \therefore \sigma_{C=O} = 1.56 \sigma_{C-O} = 17.40 \text{ cm}^{-1}$$

3.

(10 分)

NO_2^- 离子在 355nm 处 $\epsilon_{355} = 23.3 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm)}$, $\epsilon_{302} = 2.50$, NO_3^- 离子在 355nm 处吸收可以忽略, 在波长 302nm 处 $\epsilon_{302} = 7.24 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm)}$ 。今有一含 NO_2^- 和 NO_3^- 离子的试液,

问: 没 NO_2^- 浓度为 C_1 , NO_3^- 浓度为 C_2 , $\epsilon_{355} = 24.6 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm})^{-1}$

$$\epsilon_{302} = 22.3 + 2.5 = 9.32 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm}) \quad \epsilon_{355} = 7.124 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm})^{-1}$$

$$A_{302} = \epsilon_{302}(\text{NO}_2^-) \times b \times C_1 + \epsilon_{302}(\text{NO}_3^-) \times b \times C_2 = 1.010 \quad ①$$

$$A_{355} = \epsilon_{355}(\text{NO}_2^-) \times b \times C_1 = 0.730 \quad ②$$

$$\text{①-②} \quad \text{联立解得: } C_1 = 3.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_2 = 9.92 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 9.92 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$