

结构化学 A (2013.11.)

习 题

(摘自《物质结构导论》，李俊清等，第 4-7 章习题)

1. 分别给出下列分子的全部对称元素：(a) H_2S ; (b) NH_3 ; (c) CHF_3 ; (d) HOCl ;
(e) 1,3,5-三氯苯; (f) CH_2F_2 ; (g) CHFClBr .
2. 分别给出下列分子的所属的点群：(a) CH_4 ; (b) CH_3F ; (c) CH_2F_2 ;
(d) CHF_3 ; (e) SF_6 ; (f) SF_5Br ; (g) 反式- SF_4Br_2 ; (h) CDH_3 。
3. 给出下列各分子的点群：(a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; (b) $\text{CH}_2=\text{CHF}$; (c) $\text{CH}_2=\text{CF}_2$;
(d) 顺式- $\text{CHF}=\text{CHF}$; (e) 反式- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 。
4. 给出下列各分子的点群：(a) 苯; (b) 氟苯; (c) 邻-二氟苯; (d) 间-二氟苯; (e) 对-二氟苯; (f) 1, 3, 5-三氟苯; (g) 1, 4-二氟-2, 5 二溴苯; (h) 萘; (i) 2-氟萘。
5. 给出下列各分子的点群：(a) HCN ; (b) H_2S ; (c) CO_2 ; (d) CO ;
(e) C_2H_2 ; (f) CH_3OH ; (g) ND_3 ; (h) OCS ; (i) P_4 ; (j) PCl_3 ; (k) PCl_5 ;
(l) $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$; (m) UF_6 ; (n) Ar 。
6. 给出下列者的点群：(a) FeF_6^{3-} ; (b) IF_6 ; (c) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$; (d) 立方烷 C_8H_8 ; (e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$; (f) B_2H_6 ; (g) XeF_4 ; (h) F_2O ; (i) 螺旋状戊烷。
7. 三乙二胺钴(III)络离子是什么点群? (每个 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 基占据八面体配位空间的两个相邻的位置。)
8. 下面的集合何者是群? (a) 除零以外的全部有理数, 结合规则是乘法。(b) 1, 0, -1, 结合规则是加法。(c) 1, 0, -1, 结合规则是乘法。(d) 1, -1, i, -i, 结合规则是乘法。
9. 令 A 和 B 是群的元素, 试证明: $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$ 。
10. 试求具有如下阶和类数的群的不可约表示的维数: (a) 12 阶, 4 类; (b) 24 阶, 5 类; (c) 32 阶, 11 类(有两种可能的答案)。
11. 下面给出某些可约表示的特征标值, 试将每个表示写成不可约表示的直接和。

(a) C_{2v} 群	\hat{E}	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
	5	-3	3	-1
(b) C_{3v} 群	\hat{E}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
	292	-119	8	
(c) C_3 群	\hat{E}	\hat{C}_3	\hat{C}_3^2	
	4	1	1	
12. 求 C_3 群的 $13A_1 \oplus 46A_2 \oplus 287E$ 表示的 $\chi(\hat{C}_3^2)$ 。
13. 请将下面每个直积写成不可约表示的和: (a) C_{3v} 群的 $A_2 \otimes E$; (b) T_d 群的 $\text{T}_1 \otimes E$;
(c) C_{3v} 群的 $E \otimes E \otimes E$; (d) D_{3h} 群的 $E' \otimes E'$; (e) D_{3h} 群的 $[E' \otimes E']$ 。

14. 请求出以下组态的电子光谱项: (a) 水的…… $(3a_1)(1b_1)^2(4a_1)$ 组态; (b)水的…… $(3a_1)^2(1b_1)(2b_2)$ 组态; (c) H_2O^+ 的最低组态; (d)乙烯的最低激发组态; (e)反式-1, 3-丁二烯的最低的激发组态。
15. 设 H_3 和 H_3^+ 均为三角形构型, 试用简单分子轨道理论 (HMO) 讨论 H_3 和 H_3^+ 的相对稳定性。
16. 设环丁二烯是正方形构型, 用 HMO 法计算环丁二烯的 π 电子能级。
17. 用HMO法计算丙烯基分子 $CH_2=CH-CH_2$ π 电子能级和分子轨道, 计算电荷密度、键级、自由价, 作出分子图。
18. 用HMO法比较丙烯基分子 $CH_2=CH-CH_2$ 、丙烯基阳离子 $[CH_2=CH-CH_2]^+$ 和丙烯基阴离子 $[CH_2=CH-CH_2]^-$ 的相对稳定性。
19. 设丁二烯分子中有一个电子从最高占据轨道跃迁到最低空轨道, 试计算这种激发态丁二烯分子的电荷密度、键级、自由价。
20. 分别求出正四面体场强场和弱场中 d^5 , d^6 和 d^7 组态的稳定化能。
21. 解释五个 d 轨道在平面正方形场中能量的相对高低。
22. 为什么正八面体络合物弱场的 d^4 组态, 强场的 d^7 组态有 Jahn-Teller 效应。
23. 按配位场理论, 在正四面体场中, d 轨道的哪些组态没有高低自旋络合物之分。
24. HF 的远红外光谱测得 $\Delta\tilde{\nu} = 41.9\text{cm}^{-1}$, 计算分子的核间距。
25. BH 的近红外吸收谱带为 $\tilde{\nu} = 2319\nu - 49\nu^2$, $\nu=1, 2, 3, \dots$, 试计算 BH 的振动频率, 非谐性常数, 力常数和零点振动能。
26. 已知 $H^{35}\text{Cl}$ 的振动频率 $\nu_0 = 8.667 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$, 试求 $H^{37}\text{Cl}$ 的振动频率。
27. $H^{37}\text{Cl}$ 的 $\tilde{\omega}_1 = 2988.9\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\omega}_1\chi_1 = 51.60\text{cm}^{-1}$, 计算 $D^{35}\text{Cl}$ 的基本谱带的波数。
28. HCl 基本谱带的波数为 $\tilde{\nu} = 2885.9 + 20.557m - 0.3034m^2$, $m=\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, 求振-转 耦合常数 α 和平衡核间距。

补充习题

- A1. 试指出下列分子有哪些对称元素: CH_4 , SF_6 , CH_3-CH_3 (交错式)。
- A2. 试说明: 对称面相互垂直的两个反映可以交换。
- A3. 试将 D_{nh} 点群的群元素分为不同的共轭类 (分别按 $n =$ 奇数、偶数)。
- A4. 试完成下列群表 (E 为单位元素):

	E	A	B
E			
A			
B			

	E	A	B	C
E	E			
A		E		
B			E	
C				

	E	A	B	C
E	E			
A		E		
B			A	
C				

- A5. 试写出交叉式C₂H₆和BF₃分子所属点群的生成元、阶、共轭类。
 A6. 利用对称性判断下列分子是否有电偶极矩：(1) SF₆ (2) HC≡CH (3) NH₃
 (4) H₂O₂ (非平面平衡构型)。

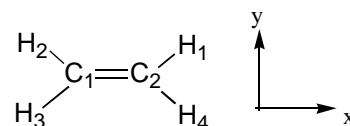
A7. 试利用 (x², 2xy, y²) 在C₃作用下的变换性质, 求C₃的一个矩阵表示。

A8. 导出D₃群的特征标表。

A9. 试证: 如果Γ_i为非全对称的不可约表示, 则: $\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} = 0$ 。

A10. 苯的基态电子光谱项为X¹A_{1g}, 试指出各种符号的含义。

A11. 对于C₂H₄分子, 用4个H的1s原子轨道构成D_{2h}点群的可约表示。(1) 将该可约表示约化;



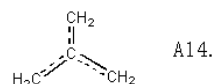
(2) 求对称轨道(群轨道)。

A12. 试导出环丁二烯大π键电子MO中属于C₄群A表示的对称轨道(群轨道)。

A13. 光谱产生的必要条件是跃迁偶极矩 $\vec{\mu}_{mn} = \int \Psi_m^* \vec{\mu} \Psi_n d\tau$ 不为零。试用群论判断H₂O分子的

下列跃迁是否为零(基态A₁, 激发态B₁): $\int \Psi_{A_1}^* \mu_x \Psi_{B_1} d\tau$, $\int \Psi_{A_1}^* \mu_y \Psi_{B_1} d\tau$,

$\int \Psi_{A_1}^* \mu_z \Psi_{B_1} d\tau$



A14. 试用群论方法定性画出NO₂和CO₃²⁻中π电子MO能级图。

A15. 试用HMO法计算假想分子三次甲基甲烷(CH₂)₃C的MO能级。

A16. 试计算二环丁二烯分子的共轭能、电荷分布、键级和自由价, 并画出分子图。

A17. 试写出苯分子大π电子HMO法处理中的久期方程。

A18. 试用C₆群导出苯分子大π键电子的MO和MO能级。



A19. 试用杂化轨道理论分析[Ni(CN)₄]²⁻的成键情况。

A20. 试用定域键观点, 描述下列分子的成键图象: 甲醛, 甲酸, CH₃=CH—CH₃ (丙烯)。

A21. 金属d轨道在D_{3h}和C_{4v}环境的晶体场中分裂为哪几组?

A22. 沿某一C₄轴拉长正八面体(O_h → D_{4h}) d轨道分裂将如何变化?

A23. 若正四面体场能级分裂间隔|Δ'| = 40/9Dq, 试导出d轨道分裂能级图。

A24. 下列那些分子有Jahn-Teller畸变: [Ni(H₂O)₆]²⁺, [CuCl₆]⁴⁻?

A25. 试计算CoF₆³⁻和Co(NH₃)₆³⁺的CFSE和磁矩。

A26. 试用σ-π配键说明Fe(CO)₅中CO键长变长的原因。

A27. 一分子具有D_{4h}对称性, 其电子基组态和两个激发组态如下, 试分别给出其光谱项:

(1) ... (2b_{2u})² (1a_{1u})² (4a_{2u})², (2) ... (2b_{2u})² (1a_{1u})² (4a_{2u})¹ (4e_g^{*})¹,

(3) ... (2b_{2u})² (1a_{1u})¹ (4a_{2u})² (4e_g^{*})¹