

高等无机化学 习题精解

涂华民 编著

南开大学出版社

高等无机化学习题精解

涂华民 编著

南开大学出版社
天 津

图书在版编目(CIP)数据

高等无机化学习题精解 / 涂华民编著. —天津:
南开大学出版社, 2016.11
ISBN 978-7-310-05251-6

I. ①高… II. ①涂… III. ①无机化学—高等学校—
题解 IV. ①O61—44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 245617 号

版权所有 侵权必究

南开大学出版社出版发行

出版人:刘立松

地址:天津市南开区卫津路 94 号 邮政编码:300071

营销部电话:(022)23508339 23500755

营销部传真:(022)23508542 邮购部电话:(022)23502200

*

天津泰宇印务有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

2016 年 11 月第 1 版 2016 年 11 月第 1 次印刷

260×185 毫米 16 开本 16.5 印张 415 千字

定价:38.00 元

如遇图书印装质量问题,请与本社营销部联系调换,电话:(022)23507125

内容提要

高等无机化学是无机化学专业及相关专业硕士研究生和博士研究生的基础专业课程。《高等无机化学习题精解》是为学习高等无机化学配备的典型例题、习题、试题之解答。本书选取了分子对称性、群的表示、分子振动、硼化学、原子簇化合物、羰基化合物、金属有机化合物及配合物光谱解析等内容，成为一本内容新颖、题量适宜、备有较详细解答的参考书。

本书可作为硕士研究生学习高等无机化学课程的教材，也可作为化学专业博士研究生入学考试的参考书。高等院校化学专业高年级本科生也可用于学习参考。

前 言

高等无机化学是化学专业高年级学生或硕士研究生的一门基础理论课程，体现了无机化学领域的新进展、新发现、新成果及某些学科间相互交叉、相互渗透的特点，种类繁多、性能优异的各类新型材料的研发，不仅促进了无机化学为国民经济服务及在高科技领域的重要应用，而且展示了无机化学研究领域所呈现的勃勃生机。在培养高素质化学工作者的过程中，高等无机化学起着无可替代的作用，因为化学中的许多基础理论知识都是以无机化学为载体传授给学生的，其研究范围涵盖了周期表中所有的元素。

为了更好地培养创新型人才，使他们具备坚实的基础理论功底和宽厚的化学知识，拓展专业知识面，了解无机化学的发展历程及前沿研究领域进展，培养创新思路，紧紧跟随无机化学学科发展的步伐，所有院校无机化学专业的硕士研究生都开设了高等无机化学这门基础专业必修课程。在近 20 年的高等无机化学课程教学实践中，我们深感教学参考书缺乏所带来的种种不便，尤其是基础理论知识如何应用于实际问题的阐述、专业文献的解读等。为提高教学质量，引导、培养学生学以致用，激发学生的创新潜能，拓宽学生解决问题思路，增强他们处理问题的能力与灵活性，我们根据多年来积累的教学素材，选取了分子对称性、群的表示、分子振动、硼化学、原子簇化合物、羰基化合物、金属有机化合物及配合物光谱解析等内容，编写了这本《高等无机化学习题精解》，充分体现基础理论在解决实际问题中的具体应用等。

本书可作为硕士研究生学习高等无机化学课程的辅助教材，亦可作为无机化学专业硕士、博士研究生入学考试的参考书，也可作为高年级本科生了解、学习无机化学前沿领域的参考资料或选修课程的参考用书。为使本书能够对高校化学、化工类专业师生和科研单位有关人员具有参考价值，本书在编写过程中引用和参考了国内外众多专家学者的研究论文、专著等，在此谨致以深切的谢意。

由于编著者水平有限，本书在选材、论述等方面难免存在一些不妥之处，部分习题的解答也可能不全面、准确，亦可能存在各种瑕疵，欢迎广大读者和各位专家学者批评指正。

涂华民

2015 年 6 月于石家庄市博士专家楼

目 录

第1章 分子对称性.....	1
习 题.....	1
参考解答.....	13
第2章 群的表示.....	27
习 题.....	27
参考解答.....	32
第3章 分子振动.....	52
习 题.....	52
参考解答.....	60
第4章 硼化学.....	80
习 题.....	80
参考解答.....	87
第5章 原子簇化合物.....	102
习 题.....	102
参考解答.....	110
第6章 羰基化合物.....	131
习 题.....	131
参考解答.....	140
第7章 有机金属化合物.....	167
习 题.....	167
参考解答.....	174
第8章 配合物光谱分析.....	191
习 题.....	191
参考解答.....	205

第9章 高等无机化学模拟试题	230
模拟试题 1.....	230
模拟试题 2.....	232
模拟试题 3.....	233
模拟试题 4.....	235
模拟试题 5.....	236
模拟试题 6.....	238
模拟试题 1 参考解答	240
模拟试题 2 参考解答	243
模拟试题 3 参考解答	246
模拟试题 4 参考解答	248
模拟试题 5 参考解答	251
模拟试题 6 参考解答	253
主要参考书.....	255

第1章 分子对称性

习 题

1. 选择题

- (1) 下列说法正确的是 ()。
- A. 凡是八面体络合物一定属于 O_h 点群
B. 凡是四面体构型的分子一定属于 T_d 点群
C. 异核双原子分子一定没有对称中心
D. 在分子点群中对称性最低的是 C_1 群, 对称性最高的是 O_h 群
- (2) 如果图形中有对称元素 S_6 , 那么该图形中必然包含 ()。
- A. C_6, σ_h B. C_3, σ_h C. C_3, i D. C_6, i
- (3) 一个分子的分子点群是指 ()。
- A. 全部对称操作的集合
B. 全部对称元素的集合
C. 全部实对称操作的集合
- (4) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 所属点群为 ()。
- A. D_{4h} B. T_d C. C_{4h} D. C_{4v}
- (5) 下面说法正确的是 ()。
- A. 如构成分子的各类原子均是成双出现的, 则此分子必有对称中心
B. 分子中若有 C_4 , 又有 i , 则必有 σ
C. 凡是平面型分子必然属于 C_s 群
D. 在任何情况下, $\hat{S}_n^2 = \hat{E}$
- (6) 下面说法正确的是 ()。
- A. 分子中各类对称元素的完全集合构成分子的对称群
B. 同一种分子必然同属于一个点群, 不同种分子必然属于不同的点群
C. 分子中有 S_n 轴, 则此分子必然同时存在 C_n 轴和 σ_h 面
D. 镜面 σ_d 一定也是镜面 σ_v
- (7) 与 NH_3 分子属于不同点群的分子是 ()。
- A. BF_3 B. $\text{O}=\text{PCl}_3$ C. CH_3Cl D. $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$
- (8) 丙二烯分子所属点群为 ()。
- A. C_{2v} B. D_2 C. D_{2h} D. D_{2d}

(9) 萘分子所属点群为 ()。

- A. C_s B. C_{2v} C. D_2 D. D_{2h}

(10) SO_2ClF 分子的对称点群是 ()。

- A. C_{2v} B. C_s C. C_{2h} D. D_{2h}

(11) 下列分子中:

- ①对-二氟苯 ②邻-二氟苯 ③间-二氟苯

有相同点群的是 ()。

- A. 1, 2 B. 1, 3 C. 2, 3 D. 1, 2, 3 E. 都不同

(12) 下列选项中属于 D_3 群的是 ()。

- A. BF_3 B. NH_3
C. 部分交错式乙烷 D. 交错式乙烷

(13) IF_5 所具有的对称元素是 ()。

- A. 一个三重轴, 三个二重轴, 四个对称面, 一个对称中心
B. 一个五重轴, 五个二重轴, 六个对称面, 一个对称中心
C. 一个四重轴, 四个对称面
D. 一个对称面, 一个对称中心

(14) 丙二烯属于 D_{2d} 点群, 表明它有 ()。

- A. 两个小 π 键 B. 一个 Π_3^4 C. 两个 Π_3^3

(15) C_{60} 、 NH_3 、立方烷的分子点群分别是 ()。

- A. C_1 、 C_2 、 C_3 B. D_2 、 C_{4v} 、 T_d C. I_h 、 C_{3v} 、 O_h

(16) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ 的异构体数是 ()。

- A. 2 B. 3 C. 6

(17) 下列选项中与 H_2O 分子不同点群的分子是 ()。

- A. 吡啶 B. CO_2 C. $HCHO$ D. 吡咯 (C_4H_8O)

(18) 正多面体的数目为 ()。

- A. 4 B. 5 C. 6 D. 7

(19) C_{60} 分子所属点群为 ()。

- A. O_h B. I_h C. T_h D. K_h

(20) $M_8C_{12}^+$ 型的金属原子簇所具有的对称性为 ()。

- A. O_h B. I_h C. T_h D. K_h

(21) 用 VSEPR 理论判断, IF_5 和 XeF_4 的几何构型分别是 ()。

- A. 三角双锥, 正四棱锥
B. 平面五边形, 八面体
C. 正四棱锥, 平面正方形

(22) B_2H_6 所属点群是 ()。

- A. C_{2v} B. D_{2h} C. C_{3v} D. D_{3h} E. D_{3d}

2. 填空题

(1) 有两个分子, $N_3B_3H_6$ 和 $C_4H_6F_2$, 它们都为非极性, 且为反磁性, 则 $N_3B_3H_6$ 几何构型为_____, 点群为_____。 $C_4H_6F_2$ 几何构型为_____, 点群为_____。

(2) 某分子具有一个二重轴、一个对称面和一个对称中心, 该分子属于_____点群。

(3) 在 D_5 点群中, 两个二重轴之间最小的夹角是_____。

(4) 重叠式乙烷 (C_2H_6) 分子属于_____点群, 乙烯 (C_2H_4) 分子属于_____点群; 吡啶 (C_5H_5N) 分子属于_____点群, $[Co(en)_2Cl_2]^+$ 可能的点群有_____。

(5) d^3 (d_{z^2} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) sp (p_z) 杂化的几何构型属于_____点群。

(6) 完成下列表格。

分子或离子	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	Sn_2X_4	SbF_4^-	SF_5^-	CuF_4^{2-}	$CuCl_4^{2-}$
点群								
群阶								

(7) 完成下列表格。

分子或离子	喹啉	均三嗪	C_6H_5OH	NO_2	BF_3	NO_3^-
点群						
Π_n^m						

(8) 完成下列表格。

分子或离子	氯乙炔	1, 3-二氯丙烯	萘	CO_2	O_3	N_3^-	ClO_2	N_2O
点群								
Π_n^m								

(9) $CH_2=C=O$ 分子属于_____点群, 其大 π 键是_____。环形 S_8 分子属 D_{4d} 点群, 分子中包含轴次最高的对称轴为_____。

(10) 二茂铁分子采取重叠式空间构型时的对称性为_____; 交错式构型的对称性为_____。

(11) 判别分子有无旋光性的标准是_____; 分子具有旋光性, 则可能属于_____等点群。既具有偶极矩, 又具有旋光性的分子必属于_____点群, SF_6 分子属于_____点群。

(12) 偶极矩 $\mu=0$, 而可能有旋光性的分子所属的点群为_____; 偶极矩 $\mu \neq 0$, 而一定没有旋光性的分子所属的点群为_____。

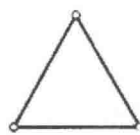
(13) 在下列空格中打上“+”或“-”以表示正确与错误。

分类	分子所属点群				
	C_i	C_{nv}	D_n	T_d	D_{nd}
分子必有偶极矩					
分子必无旋光性					

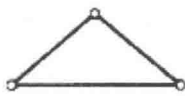
(14) d^3 (d_{z^2} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) sp^3 杂化的几何构型属于_____点群。

(15) $[Cu(H_2O)_6]^+$ 具有_____对称性, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 具有_____对称性。

3. 确定具有下列构型图形所属点群。



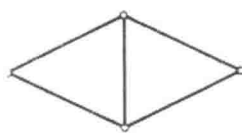
(1)



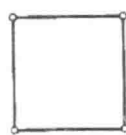
(2)



(3)



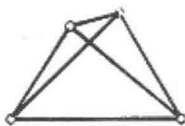
(4)



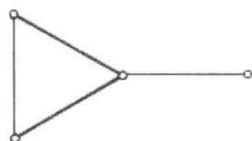
(5)



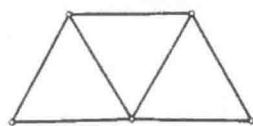
(6)



(7)



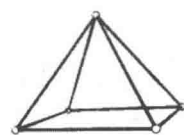
(8)



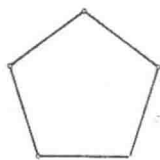
(9)



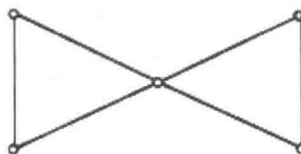
(10)



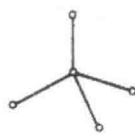
(11)



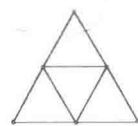
(12)



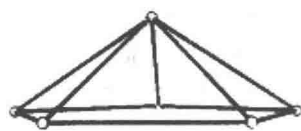
(13)



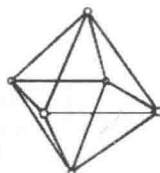
(14)



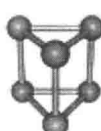
(15)



(16)



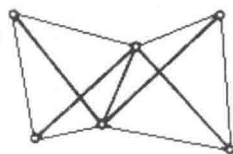
(17)



(18)



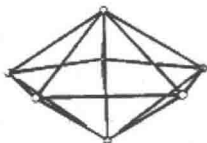
(19)



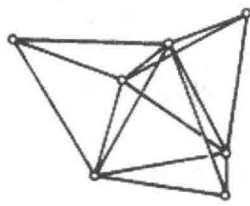
(20)



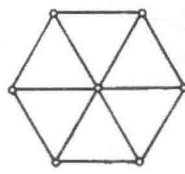
(21)



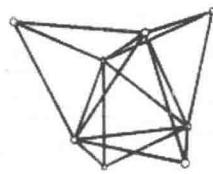
(22)



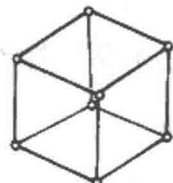
(23)



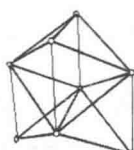
(24)



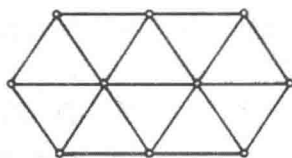
(25)



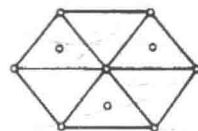
(26)



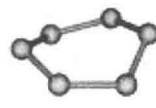
(27)



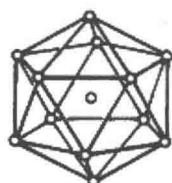
(28)



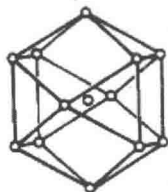
(29)



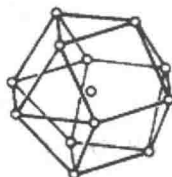
(30)



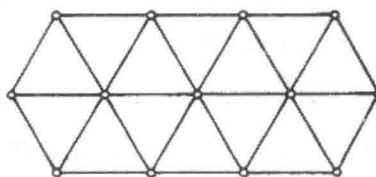
(31)



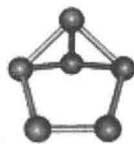
(32)



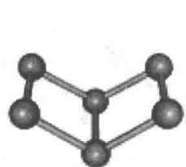
(33)



(34)



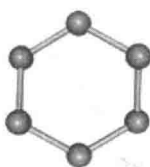
(35)



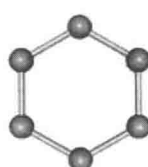
(36)



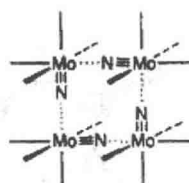
(37)



(38)



(39)



(40)

4. 确定下列分子或离子所属点群。

(1) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$; (2) $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$; (3) SeF_4 ; (4) AgF_4^- ; (5) AgBr_4^- ; (6) $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$; (7) $\text{K}_2[\text{CuF}_4]$; (8) CuCl_4^{2-} ; (9) $[\text{CdCl}_4]^{2-}$; (10) $[\text{MnCl}_4]^{2-}$; (11) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; (12) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; (13) HgI_3^- ; (14) CuCl_3^{2-} ; (15) SbCl_5^{2-} ; (16) SnCl_2 ; (17) SnCl_3^- ; (18) GaCl_3 ; (19) TeF_5^- ; (20) $\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Br}_3$; (21) SOCl_2 ; (22) $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$, 四方反棱柱体; (23) $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, 十二面体 (三帽三棱柱畸变); (24) $\text{Pr}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_6$, 单帽四方反棱柱体; (25) $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{4-}$, 双帽四方反棱柱体; (26) 1,3-丁二烯; (27) FeCl_4^{2-} ; (28) $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 中的 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{2-}$; (29) $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$; (30) $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$; (31) H_3O^+ ; (32) Cl_2CO ; (33) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$; (34) BiF_6^{3-} ; (35) $\text{Co}(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{NO})\text{Cl}_2$; (36) SnCl_3 ; (37) $(\text{CN})_2$; (38) ICl_2 ; (39) ICl_4 ; (40) TeF_5 ; (41) H_2CN_2 (重氮甲烷); (42) HN_3 ; (43) SeCl_3^+ ; (44) Hg_2Cl_2 ; (45) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (无机苯); (46) SF_2Me_2 ; (47) HCN ; (48) ClO_4^- ; (49) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$; (50) SnCl_2

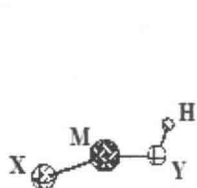
5. 列出下列分子的全部对称要素。

(1) PtCl_4^{2-} (四方平面形); (2) C_5H_5^- (正五边形); (3) SF_4 ; (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]^+$; (5) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$; (6) 四苯基环丁二烯; (7) 环己烷

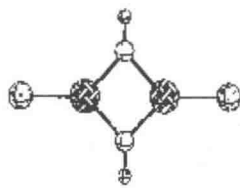
6. 确定下列分子所属点群。

(1) $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (线型); (2) HF ; (3) IF_7 ; (4) XeO_2F_2 ; (5) TeCl_4 ; (6) $\text{ClSb}=\text{O}$; (7) CBr_4 ; (8) SF_6 ; (9) 环己烷 (椅式); (10) 环己烷 (船式); (11) $\text{Cr}(\text{ox})_3$; (12) $\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{HO})_2$; (13) B_2H_6 ; (14) Pt_2Cl_6 ; (15) 环丙烯; (16) 氮丙啶; (17) 立方烷 (C_8H_8); (18) 四氟立方烷; (19) $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{ONO})]\text{NO}_3$; (20) $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$; (21) $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 中的 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6^{4-}$; (22) $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]_3\text{NbCl}_6^+$; (23) 六齿配位体和 Fe^{2+} 形成的配离子; (24) S_8 分子 (皱折八角形); (25) S_6 (环形); (26) SO_3 ; (27) 甲苯; (28) N_2H_4 (极性分子); (29) Hg_2Cl_2 ; (30) PF_5 ; (31) CCl_4 ; (32) OPCl_3 ; (33) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; (34) NO_3^- ; (35) P_4 ; (36) XeF_4 ; (37) S_8^{2+} ; (38) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$; (39) 苯联萘; (40) 嵌二萘; (41) 富瓦烯; (42) 太极图; (43) 常春藤叶; (44) 虹; (45) 二苯铬; (46) ClF_3 (T形); (47) AuCl_3 (基态); (48) AuCl_3 (激发态); (49) I_2Cl_6 ; (50) SeF_3^+

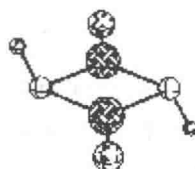
7. $[\text{XMYH}]_n$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{Y}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$; $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n=1\sim6$) 具有下列构型, 给出所属点群。



(1)



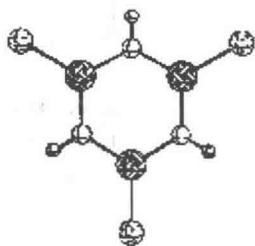
(2)



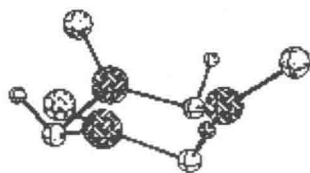
(3)



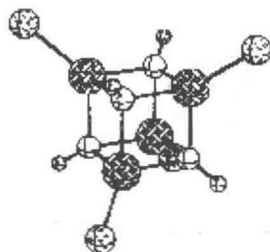
(4)



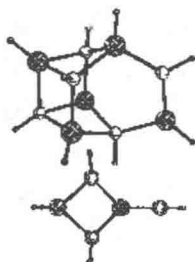
(5)



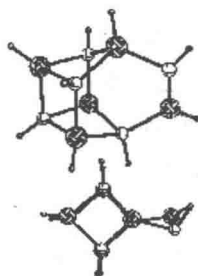
(6)



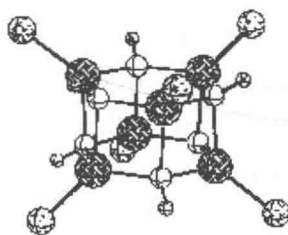
(7)



(8)



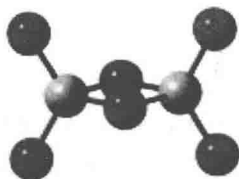
(9)



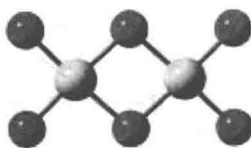
(10)

8. 简要说明配位数 8 及以上配合物的对称性及影响因素。

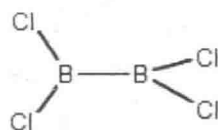
9. 指出下列分子所属的点群：(1) AlI_6 ；(2) Au_2X_6 ；(3) B_2Cl_4 ；(4) $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{q-}$ ；(5) $[\text{Pt}_5(\text{CO})_5\{\text{Cl}_2\text{Sn}(\mu\text{-OR})\text{SnCl}_2\}_3]^{3-}$ ；(6) Sn_2X_4



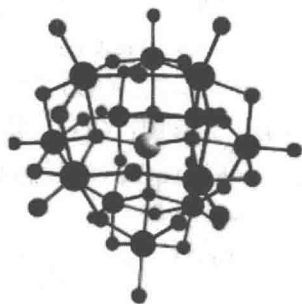
(1)



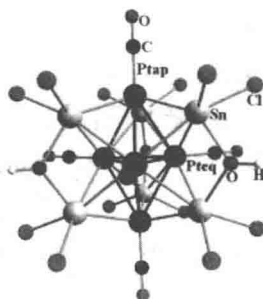
(2)



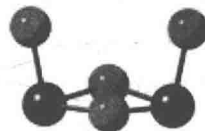
(3)



(4)



(5)



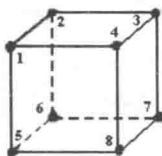
(6)

10. 根据 VSEPR 理论，确定下列化合物的结构和对称点群。

(1) $(\text{CN})_2$ ；(2) HNC ；(3) HNCO ；(4) H_2CN_2 ；(5) HN_3 ；(6) NO_2F (N 为中心原子)；
(7) SeCl_3^+ ；(8) Hg_2Cl_2 ；(9) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ；(10) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (环形分子，无机苯)；(11) ZnX_4^- ；
(12) $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ；(13) SCl_2O_2 ；(14) OIF_5 ；(15) SF_2Me_2 ；(16) HClO_4 ；(17) $\text{O}(\text{SF}_5)_2$ ；

(18) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; (19) F_3SCCF_3 ; (20) SPF_3 (P 为中心原子); (21) $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$, T 形结构;
 (22) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 正四面体结构; (23) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$; (24) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; (25) OXeF_4 ; (26)
 NSF_3 ; (27) S_8^{2+} ; (28) NH_2^- ; (29) POCl_3 ; (30) SbF_5^{2-} ; (31) Cl_2CO ; (32) TeF_5^- ; (33)
 $[\text{InCl}_5]^{2-}$; (34) $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ 为四方锥形; (35) TeBr_2 ; (36) SCl_2 ; (37) SnX_2 ; (38) PbX_2 ; (39)
 S_4N_4 ; (40) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; (41) $\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3$; (42) $\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_4$; (43) $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$;
 (44) $\text{BeCl}_2(\text{g})$; (45) N_2O ; (46) ClF_5 ; (47) SbCl_5^{2-} ; (48) CO_3^{2-} ; (49) SO_2 ; (50) CS_2

11. 在一立方体的 8 个顶角上放置 8 个相同的球 (见下图), 如果分别去掉球 1 和 2、1 和 3、1 和 7, 余下球所构成图形的点群是什么?



12. (1) 乙烷分子从重叠构象转到交叉构象的过程中, 经历的点群变化是什么? (2) 乙烷分子的哪种构象具有 S_6 ?

13. 联苯分子可以属于哪些不同的点群? 对 m , m -二氯联苯, 考虑同样的问题。

14. 等边三角形有没有 C_2 轴? 如果有, 共有几根? 共有几个 C_2 操作?

15. 丙二烯分子是一个四方棱柱形分子, 它有 3 根 C_2 轴, 但没有更高次的真旋转轴, 你认为如何规定它的主轴比较合理, 说出你的理由。

16. 确定夹心化合物双(η^6 -萘)合铬(0)的顺式、反式和扭式构象的对称性。(Elschenbroich C, Mockel R, Angew Chem Int Ed Engl, 1977, 16:870)

17. 画出 $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 类型的“八面体”配合物的所有几何异构体的结构式, 指出每个所属的点群, 并把不对称的鉴别出来。已知配合物 MA_4B_2 的中心原子 M 是 d^2sp^3 杂化, 该分子有多少种异构体? 这些异构体各属什么点群?

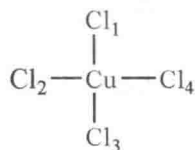
18. 确定正四方棱柱形状 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 离子所具有的全部对称操作。

19. 判断 I_2Cl_6 的结构, 确定其点群。

20. 溴二氯苯有多少种异构体? 画出这些异构体。如果这些异构体中的六元环仍为正六边形, 这些异构体各属什么点群?

21. 以正三棱柱的各个面的中心 (或各棱中点) 为顶点构成的多面体有多少个顶点、多少个面和多少条棱? 给出所含全部对称元素和所属点群。

22. 假定 CuCl_4^{3-} 原来属于 T_d 点群, 四个 Cl 原子的编号如下图所示。当出现下面的变化时, 点群将如何变化 (写出分子点群)。(1) $\text{Cu}-\text{Cl}(1)$ 键长缩短; (2) $\text{Cu}-\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cu}-\text{Cl}(2)$ 缩短同样长度; (3) $\text{Cu}-\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cu}-\text{Cl}(2)$ 缩短不同长度; (4) $\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cl}(2)$ 两原子沿这两原子连线相向移动相同距离; (5) $\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cl}(2)$ 沿其连线逆向移动相同距离, $\text{Cl}(3)$ 和 $\text{Cl}(4)$ 亦沿其连线如上同样距离相向移动。



(Cl_1 和 Cl_3 在纸面以上, Cl_2 和 Cl_4 在纸面以上)

23. PCl_5 气体是分子化合物, 其固体是 PCl_4^+ 、 PCl_6^- 的离子化合物。试分析这三种分子或分子离子分别是什么形状? 什么点群?

24. 环己烷-1,4-二酮有五种可能的构象: 一种椅式, 两种船式, 一种对称扭转式和一种对称性较低的扭转式(一般叫做扭转船式)。画出这五种不同的构象并确定它们所属的点群。

(Tse C S, Chang D Y, Law K Y, et al, Acta Cryst. 1976, B32:1216~1219)

25. 判断下列分子的空间构型及所属点群, 写出其全部对称元素并判断其极性 & 光学活性。(1) SOCl_2 ; (2) NH_3 ; (3) 反式- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$; (4) CH_4 ; (5) SF_6

26. 考察通式为 $\text{MCl}_p\text{Br}_q(\text{en})_r$ 的八面体络合物, 此处 en 为二螯配位体乙二胺, $p=1, 2, \dots$, $q=1, 2, \dots$ 和 $r=1, 2, \dots$, 画出属于点群 C_{4v} 的这一系列的一个络合物的示意图。同样, 各画出一个属于 C_{2v} , D_{4h} , C_{3v} , D_3 , C_1 , C_2 和 D_{2h} 点群配合物的示意图, 假定螯合环是平面型。

27. 对苯醌和氯气反应生成顺二氯苯醌进而生成四氯苯醌, 试确定上述四种物质的分子所属的点群。

28. 大部分五配位体化合物不是采用三角双锥(TBP)就是采用四方锥体(SP)结构。说明在什么情况下五配位体化合物采用 TBP 结构或 SP 结构? 当中心原子为主族元素和过渡元素时是否发生变化?

29. 在五氟化溴 BrF_5 中, 溴原子在四方锥体的底部平面以下, 而在 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 中, Ni 原子在底部平面上。试说明之。注意, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 能以 C_{2v} 和 D_{3h} 二种形式存在, 这里只讨论 C_{4v} 形式。

30. 给出下列点群所具有的全部对称元素。

(1) D_4 ; (2) D_{3h} ; (3) C_{4v} ; (4) C_{6h} ; (5) D_{2d} ; (6) O ; (7) C_2 ; (8) D_3 ; (9) C_{4h} ; (10) T_d ; (11) O_h ; (12) C_s ; (13) C_{3h} ; (14) S_4

31. 请论证: 共轭是相互的, 且与同一对称操作共轭的两个对称操作相互之间一定也是共轭的。

32. 试论证: 两个交角为 $\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{n}$ 的镜面的交线上一定存在着一个 n 次旋转轴 C_n 。这个原理称为万花筒原理。

33. 从下列点群中增加或减少指定的元素, 形成什么点群?

(1) C_s 加 i ; (2) C_{5v} 加 σ_h ; (3) C_{3v} 加 i ; (4) D_3 加 σ_h ; (5) D_{5h} 减 σ_h ; (6) C_{4h} 减 σ_h ; (7) T_d 减 σ ; (8) D_{3d} 减 i ; (9) C_3 加 i ; (10) T_d 加 i

34. 试讨论 S_n (n 为奇数) 轴的存在, 一定保证 C_n 轴和 σ_h 的存在。

35. 试确定 CuCl_4^{2-} 和 CrCO_4 的结构及所属点群。

36. 讨论下列配合物的对称性(详细说明点群符号、对称元素及相应对称操作、群阶等)。

(1) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$; (2) $\text{trans}-[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$; (3) $[\text{Co}(\text{CN})_5]^-$ (四方锥); (4) $[\text{NiX}_4]^{2-}$ (四面体); (5) $\text{mer}-[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$; (6) $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})(\text{NO} \text{ 位于赤道面})$; (7) $\text{CoCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (2 个 PPh_2Me 配体位于轴向); (8) $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})]^-$ (轴向有一个 CN^-); (9) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$; (10) $\text{NiBr}_3(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (赤道为 3 个 Br^-)

37. 画出 $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ 的几何构型, 判断它所属的点群, 列出其全部对称元素, 并指明它是否有偶极矩和旋光性。

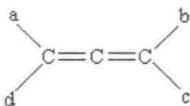
38. 写出下列分子或离子所属的点群, 指明它们是否有旋光性。

(1) N_4S_4 ; (2) 反式二氯丙二烯; (3) S_6 ; (4) SO_3 ; (5) 3-溴吡啶

39. 给出下列分子所具有的全部对称元素和所属点群, 并指出是否是极性分子。

(1) Hg_2Cl_2 ; (2) 过硫化氢 (H_2S_2); (3) 多硫离子 S_4^{2-} ; (4) $OPCl_3$; (5) $S_2O_3^{2-}$; (6) S_2F_{10} (交叉式)

40. 写出下列分子所属点群的记号及有无偶极矩。



(1) $a=b=c=d$; (2) $a=b \neq c=d$; (3) $a=d \neq b=c$; (4) $a \neq b \neq c \neq d$

41. 点群 S_n 只有两个对称元素: E 和 S_n , 试解释为什么 n 必须是偶数并且 $n \geq 4$ 。

42. 确定以下硅酸根阴离子所属点群。

(1) $[SiO_4]^{4-}$; (2) $[O_3Si-O-SiO_3]^{6-}$, 其中 Si-O-Si 成一直线, 须分别考虑交叉式和重叠式构象; (3) $[Si_3O_9]^{6-}$; (4) $[Si_4O_{12}]^{8-}$; (5) $[Si_6O_{18}]^{12-}$

43. (1) “皇冠”式 S_8 分子属于何种对称点群? 若其中一个硫原子被等电子氧原子置换, 同时假设化合物 S_7O 存在, 则该分子属于何种点群? (2) 确定 S_n ($n=2 \sim 8$) 分子的对称点群。

44. 氟代乙烷 $C_2H_{6-n}F_n$ ($n=1 \sim 6$) 分子中, 一些组成及构象的分子具有如下对称性: (1) C_1 ; (2) C_2 ; (3) C_s ; (4) C_{2h} ; (5) C_{3v} ; (6) D_3 。试画出具有相应对称性的分子图形。

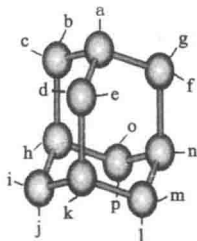
45. 椅式环己烷分子具有 D_{3d} 对称性, 与其构象一致的一些 X 取代环己烷具有如下对称性: (1) C_1 ; (2) C_2 ; (3) C_s ; (4) C_{2h} ; (5) C_{3v} 。试画出具有相应对称性的分子图形。

46. 当 S_8 分子中 4 个硫原子被氧原子置换, 同时假设化合物 S_4O_4 是存在的, 显然 S_4O_4 有多种异构体。试确定具有如下对称性的异构体: (1) C_1 ; (2) C_2 ; (3) C_s ; (4) C_{4v} ; (5) D_{2d} 。试画出具有相应对称性的分子图形。

47. 环辛四烯 (C_8H_8) 分子具有“浴盆式”结构, 此分子属于 D_{2d} 对称点群。若部分氢原子被卤素原子取代, 形成通式为 $C_8H_{8-n}X_n$ ($n=1, 2, \dots, 8$), 那么部分取代分子具有如下对称性: (1) C_1 ; (2) C_2 ; (3) C_s ; (4) C_{2v} ; (5) S_4 ; (6) D_2 。试画出具有相应对称性的分子图形。(Li W K. J Chem Educ, 1993, 70(6):485~487)

48. 金刚烷 ($C_{10}H_{16}$) 分子的结构如图所示, 该分子具有 T_d 对称性, 其中 10 个碳原子分为两类: 4 个次甲基碳位居四面体的顶点, 6 个亚甲基位于上述四面体的棱的上方。16 个氢原子分别以 a、b、c、d……在图中作了标注。若部分氢原子被氯原子取代, 形成具有通式 $C_{10}H_{16-n}Cl_n$ ($n=0, 1, 2, \dots, 16$) 的取代金刚烷, 则其中一些取代分子具有下列对称性: (1) C_1 ; (2) C_2 ; (3) C_3 ; (4) C_s ; (5) C_{2v} ; (6) C_{3v} ; (7) D_{2d} 。试确定相关对称性分子的具体取代位置。每种对称性只需给出一个答案, 答案中只需列出被置换的氢原子的标号即可。

(Li W K. J Chem Educ, 1993, 70(6):485~487)

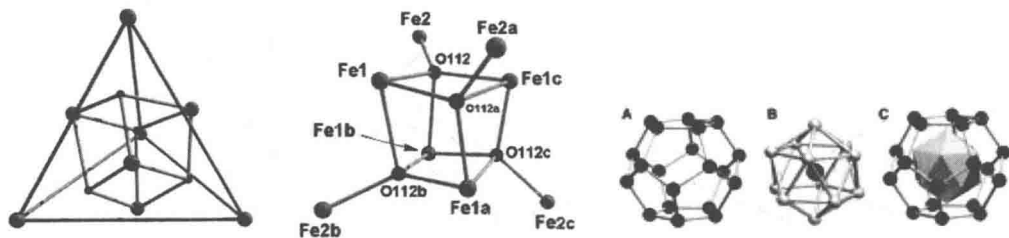


49. 磷的化合物多以四面体 P_4 为骨架形成, 如氧化物 P_4O_6 和 P_4O_{10} , P_4O_{10} 具有 T_d 对称性。当一个或多个氧原子被等电子的硫原子置换, 得到通式为 $P_4O_{10-n}S_n$ 的分子, 写出符合下列对称性要求和附带条件的置换分子。(1) D_{2d} (仅置换桥连氧原子); (2) D_{2d} (置换桥连和末端氧原子); (3) C_{3v} (仅置换末端氧原子); (4) C_{3v} (仅置换桥连氧原子); (5) C_{3v} (置换桥连和末端氧原子, 但各磷原子不能同时键连末端和桥连硫原子); (6) C_{2v} (仅置换末端氧原子); (7) C_{2v} (仅置换桥连氧原子); (8) C_{2v} (置换桥连和末端氧原子, 但各磷原子不能同时键连末端或桥连硫原子); (9) C_s (仅置换桥连氧原子); (10) C_s (置换末端和桥连氧原子); (11) C_2 (仅置换桥连氧原子); (12) C_2 (置换末端和桥连氧原子); (13) C_1 (置换一个末端氧原子和任何数目的桥连氧原子); (14) C_1 (置换两个末端氧原子和任何数目的桥连氧原子)。

50. 尽管 $TeBr_6^{2-}$ 和 $SbBr_6^{3-}$ 离子的中心原子拥有孤电子对, 它们却具有正八面体的结构 (O_h 对称性), 为什么? (Gillespie R J, J Chem Educ, 1970, 47: 18~23; 陈慧兰主编. 高等无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2011, 59)

51. 二茂铁可以属于哪些不同的点群? 画出示意图。

52. 确定点群: (1) 簇合物 $[Fe_8O_4(sao)_8(py)_4] \cdot 4py$ (sao =水杨醛肪, py =吡啶) 中的 Fe (III) 核心, 四面体 Fe_4 内含具有立方烷结构的 Fe_4O_4 。(Gass I A, Milios C J, Whittaker A G, et al, Inorg Chem, 2006, 45: 5281~5283)



(2) $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ 离子, As 原子位于 Ni_{12} 二十多面体的中心, 其外被 As_{20} 十二面体包裹。(Moses M J, Fetting J C, Eichhorn B W. Science, 2003, 300(5620): 778~780)

53. 试判断五元环和六元环分子可能采取的构象及所属点群, 画出示意图。(周公度等著, 晶体和准晶体的衍射 (第二版), 北京: 北京大学出版社, 2013, 338)

54. 举例说明 AX_7 分子的形状及所属点群。

55. 部分碱土金属二卤化物的键角数据见下表, 试说明之。

分子	BeF_2	MgF_2	CaF_2	SrF_2	BaF_2	HgF_2
键角/(°)	180	158	140	108	100	180
分子	$BeCl_2$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$HgCl_2$
键角/(°)	180	180	180	130	120	180
分子	$BeBr_2$	$MgBr_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$	$HgBr_2$
键角/(°)	180	180	180	180	B	180
分子	BeI_2	MgI_2	CaI_2	SrI_2	BaI_2	HgI_2
键角/(°)	180	180	180	180	170	180

Gillespie R J. J Chem Educ, 1970, 47: 18~23; Coulson C A. Proceedings of Welch Conferences on Chemical Research, 1972, 16: 61~98