

**Ю. Г. ПАПУЛОВ, Д. Р. ПАПУЛОВА**

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ  
И  
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**



**ТВЕРЬ 2010**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

Тверской филиал Московского государственного университета  
экономики, статистики и информатики

Тверское региональное отделение Российской академии естествознания  
Тверское отделение Петровской академии наук и искусств

**Ю. Г. Папулов, Д. Р. Папулова**

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ  
И  
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Монография

ТВЕРЬ 2010

УДК 544.1  
ББК Г511  
П 17

Рецензент  
Доктор технических наук, профессор  
Тверского государственного технического университета  
*А. Е. Афанасьев*

**Папулов Ю. Г., Папулова Д. Р.**  
П 17 Строение молекул и физические свойства: Монография. –  
Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – 280 с.

ISBN 978-5-7609-0697-4

Даны основные знания: понятия, идеи и т.д. о строении молекул и их свойствах. Освещена теория химического строения. Выделена стереохимия (с геометрией молекул). Очерчены физические (в основном квантово-механические) основы учения о строении молекул. Специальное внимание уделено теории симметрии. Обсуждены вопросы химической связи и электронного строения молекул.

Представлена феноменологическая теория, связывающая физические свойства веществ со строением молекул; описаны соответствующие расчетные методы и схемы. Разобраны средние энергетические и некоторые термодинамические свойства.

Для студентов химических направлений и специальностей. Книга будет полезна преподавателям высшей и средней школы, научным работникам, аспирантам, всем, кто интересуется этой увлекательной областью науки.

УДК 544.1  
ББК Г511

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-97500-рЦентр-а) и финансовой поддержке ФЦП (грант Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.1.1/6867)*

На обложке изображена гравюра Маурица Корнелиса Эшера  
“Сферические спирали”.

ISBN 978-5-7609-0697-4

© Папулов Ю. Г., Папулова Д. Р., 2010  
© Тверской государственной университет, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

*Ничего, что дверь захлопнулась,  
если окно в мир открыто.*

С.Е. Лех

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> . . . . .	3
<b>Глава I. АТОМНАЯ ПРИРОДА МАТЕРИИ</b> . . . . .	5
§1.1. Атомно-молекулярное учение . . . . .	5
§1.2. Классическая теория строения молекул . . . . .	10
§1.3. Сложная структура атома . . . . .	12
§1.4. Возникновение квантовой механики . . . . .	16
§1.6. Химические элементы . . . . .	18
§1.6. Атомное ядро. Субъядерные частицы . . . . .	23
§1.7. Химическое связывание . . . . .	28
§1.8. Современное учение о строении молекул . . . . .	32
§1.9. Свойства веществ и строение молекул . . . . .	35
§1.10. Истоки научных сведений . . . . .	39
<i>Упражнения</i> . . . . .	39
<i>Знаете ли Вы, что...</i> . . . . .	40
<b>Глава II. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ</b> . . . . .	41
§2.1. Валентность . . . . .	41
§2.2. Классификация атомов и связей . . . . .	43
§2.3. Химическое строение . . . . .	44
§2.4. Молекулярные графы . . . . .	46
§2.5. Структурная изомерия . . . . .	46
§2.6. Перечисление графов . . . . .	47
§2.7. Матрицы графа. Топологические индексы . . . . .	48
§2.8. Химическая топология . . . . .	49
§2.9. Связь свойств веществ со строением молекул: феноменологическая теория . . . . .	50
§2.10. Внутримолекулярные взаимодействия . . . . .	52
§2.11. Содержание теории химического строения . . . . .	55
§2.12. О взаимоотношениях между теорией химического строения и квантовой механикой . . . . .	55
<i>Упражнения</i> . . . . .	57
<i>Знаете ли Вы, что...</i> . . . . .	58
<b>Глава III. НАЧАЛА СТЕРЕОХИМИИ</b> . . . . .	59
§3.1. Координация атомов . . . . .	59
§3.2. Валентные состояния атомов . . . . .	61
§3.3. Полиэдраны . . . . .	62
§3.4. Симметрия молекул . . . . .	63
§3.5. Хиральность . . . . .	67
§3.6. Координационные полиэдры и хиральность . . . . .	68
§3.7. Стереохимическая конфигурация. Конформация . . . . .	70
§3.8. Пространственная изомерия . . . . .	71
§3.9. Перечисление изомеров замещения . . . . .	75
§3.10. Основные принципы молекулярной геометрии . . . . .	86
§3.11. Нежесткие молекулы . . . . .	91
§3.12. Внутреннее вращение . . . . .	93
§3.13. Конформационное состояние алканов . . . . .	99
§3.14. Конформации циклов (инверсия, псевдовращение) . . . . .	170
<i>Упражнения</i> . . . . .	156
<i>Знаете ли Вы, что...</i> . . . . .	174

<b>Глава IV. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ</b>	106
§4.1. Начала квантовой механики. Функции и операторы	106
§4.2. Общая формулировка квантовой механики	108
§4.3. Квантовая механика некоторых простых систем	111
§4.4. Общие вопросы квантовой химии	117
§4.5. Энергия молекулы в классической теории	118
§4.6. Молекулярное уравнение Шредингера	119
§4.7. Энергетические состояния молекул	120
§4.8. Одноэлектронное приближение	124
§4.9. Приближение МО ЛКАО	126
§4.10. Расчетные методы квантовой химии	127
<i>Упражнения</i>	130
<i>Знаете ли Вы, что...</i>	131
<b>Глава V. УЧЕНИЕ О СИММЕТРИИ</b>	132
§5.1. Симметрия как общий вопрос естествознания	132
§5.2. Элементы общей теории групп	136
§5.3. Точечные группы	140
§5.4. Некоторые приложения симметрии	142
§5.5. Представления точечных групп (типы симметрии)	145
§5.6. Инвариантность гамильтониана. Собственные функции как базис представления группы	147
§5.7. Принципы классификации уровней энергии	149
§5.8. Симметрия АО и МО	150
§5.9. Гибридизация АО (теоретико-групповое рассмотрение)	152
§5.10. Расщепление вырожденных уровней	154
§5.11. Правила отбора для матричных элементов	155
§5.12. Колебания и вращение молекул	156
<i>Упражнения</i>	158
<i>Знаете ли Вы, что...</i>	159
<b>Глава VI. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ</b>	160
§6.1. Кривая потенциальной энергии	160
§6.2. Энергия и длина связи	161
§6.3. Теория валентных связей	164
§6.4. Теория молекулярных орбиталей	168
§6.5. Некоторые системы	174
§6.6. Интерпретация геометрического строения	177
<i>Упражнения</i>	181
<i>Знаете ли Вы, что...</i>	182
<b>Глава VII. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ</b>	183
§7.1. Предварительные замечания	183
§7.2. Схемы расчета алканов, учитывающие взаимное влияние атомов в явном виде	186
§7.3. Схемы расчета алканов, учитывающие взаимное влияние атомов в неявном (или полужявном) виде	189
§7.4. Расчетные схемы в рядах замещенных метана и его аналогов в атом-атомном представлении	194
§7.5. Расчетные схемы в рядах замещенных этана и его аналогов в атом-атомном представлении	200
§7.6. Расчетные схемы в ряду замещенных пропана в атом-атомном представлении	205
§7.7. Методология феноменологических расчетов	207
<i>Упражнения</i>	209
<i>Знаете ли Вы, что...</i>	209

<b>Глава VIII. СРЕДНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА . . . . .</b>	<b>210</b>
§8.1. Энергия и энтальпия образования . . . . .	210
§8.2. Параметры внутреннего вращения . . . . .	217
§8.3. Энтальпия атомизации и энергия связей. . . . .	219
§8.4. Энергия разрыва связей. . . . .	221
§8.5. Термохимическая кинетика радикальных реакций . . . . .	224
<i>Упражнения</i> . . . . .	226
<i>Знаете ли Вы, что...</i> . . . . .	226
<b>Глава IX. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА . . . . .</b>	<b>227</b>
§9.1. Теплоемкость, энтропия и энергия Гиббса . . . . .	227
§9.2. Мольный объем . . . . .	232
§9.3. Характеристики фазовых превращений . . . . .	234
§9.4. Критические параметры . . . . .	239
<i>Упражнения</i> . . . . .	240
<i>Знаете ли Вы, что...</i> . . . . .	240
<b>ОТВЕТЫ К УПРАЖНЕНИЯМ . . . . .</b>	<b>241</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ . . . . .</b>	<b>250</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .</b>	<b>269</b>

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич  
 ПАПУЛОВА Дарья Романовна

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ  
 И  
 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Монография*

Печатается в авторской редакции

Технический редактор А.В. Жильцов  
 Подписано в печать 27.08.2010. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
 Усл. печ. л. 17,5. Тираж 200 экз. Заказ № 326.  
 Тверской государственный университет  
 Редакционно-издательское управление  
 Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.  
 Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.