

Расчеты и прогнозирование свойств органических соединений



Расчет энтропии образования и
теплоемкости органических веществ
методом Бенсона

Метод Бенсона

Аддитивный групповой метод расчета.
Структурная единица – атом с первым окружением.

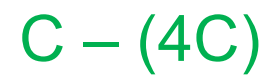
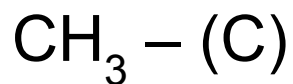
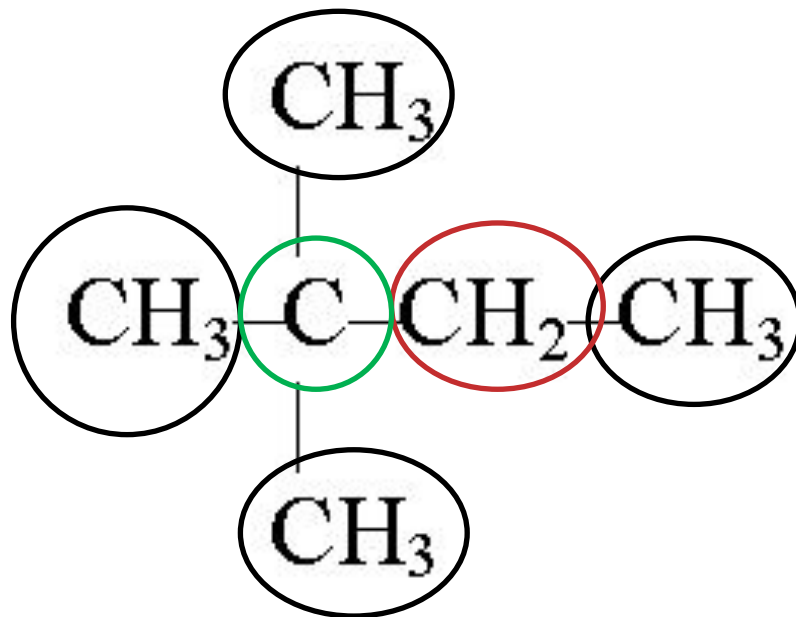
Позволяет рассчитать для соединений в идеально-газовом состоянии:

энтальпию образования $\Delta_f H_{298,g}^0$

энтропию образования $S_{298,g}^0$

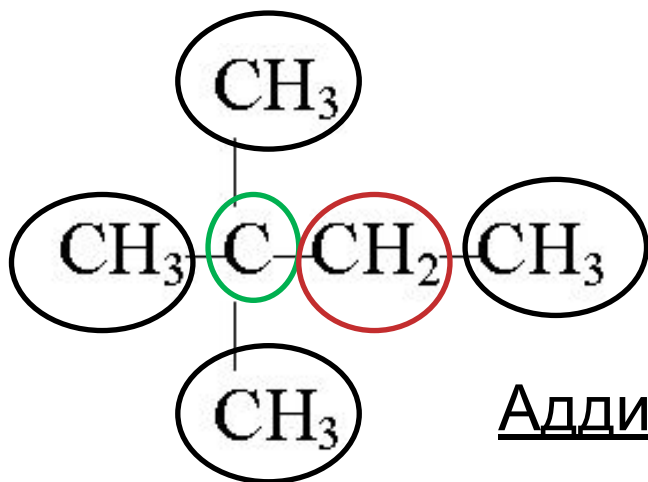
теплоемкость $C_{p,298,g}^0$

Аддитивная составляющая



$\Delta_f S_{298,g}^0$

Пример



$$\Delta_f S_{298,g}^0$$

358,40 Дж/моль*К

Аддитивная составляющая

Тип группы	Вклад, Дж/моль*К	Количество	Вклад в свойство, Дж/моль*К
CH ₃ – (C)	127,29	4	509,16
CH ₂ – (2C)	39,43	1	39,43
CH – (3C)	-50,52	0	0
C – (4C)	-146,92	1	-146,92
			401,67

Поправки при расчете энтропии

- Поправки на симметрию молекулы (на вращение молекулы)

$$\Delta S_{\sigma} = -R \cdot \ln(\sigma_{\text{ext}} \cdot \sigma_{\text{int}}) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

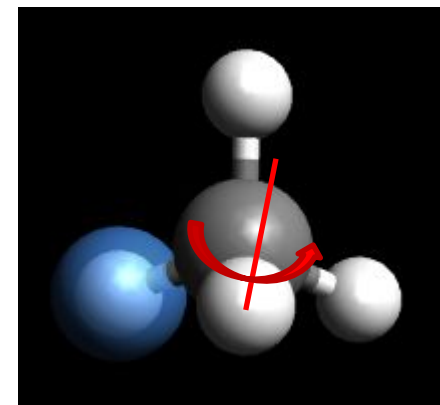
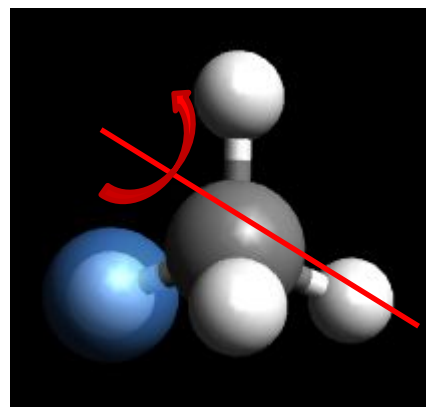
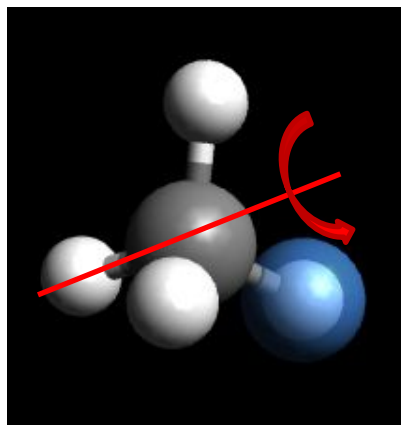
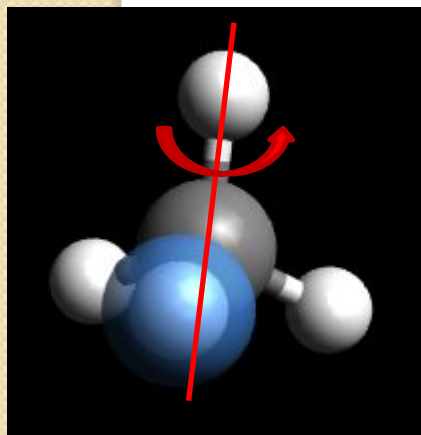
$$R = 8,3147 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

- Поправки на оптическую изомерию
- Поправки на напряжение цикла (для циклоалканов, значение в таблице Бенсона)
- Поправки на орто-взаимодействие (значение в таблице Бенсона)

Поправки на симметрию

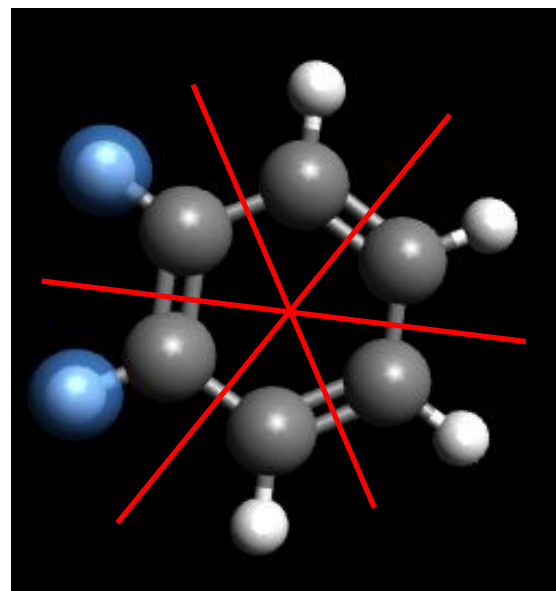
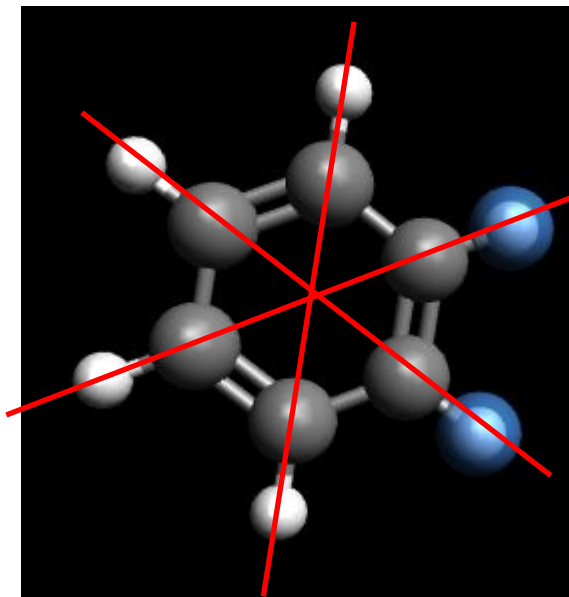
молекулы

- Наружное вращение молекулы
- $\sigma_{\text{ext}} = n \cdot \chi$
- n – кол-во осей вращения
- χ – кол-во повторений молекулы при вращении по оси на 360°
- Метан CH_4 $\sigma_{\text{ext}} = 4 \cdot 3 = 12$



Поправки на симметрию молекулы

- Наружное вращение
- Бензол C_6H_6
- $\sigma_{\text{ext}} = 6 \cdot 2$



Поправки на симметрию молекулы

- Внутреннее вращение

$$\sigma_{\text{int}} = x^n$$

n – кол-во осей вращения

x - кол-во повторений группы при вращении по оси на 360°

- Метильная группа

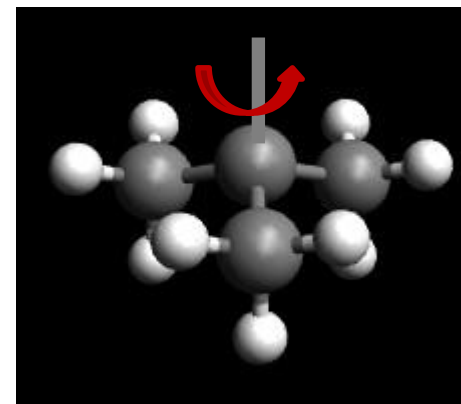
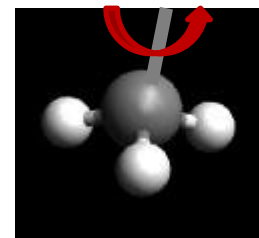
$$\sigma_{\text{int}} = 3^n$$

n – кол-во метильных групп

- Третбутильная группа

$$\sigma_{\text{int}} = 3^n$$

n – кол-во третбутильных групп

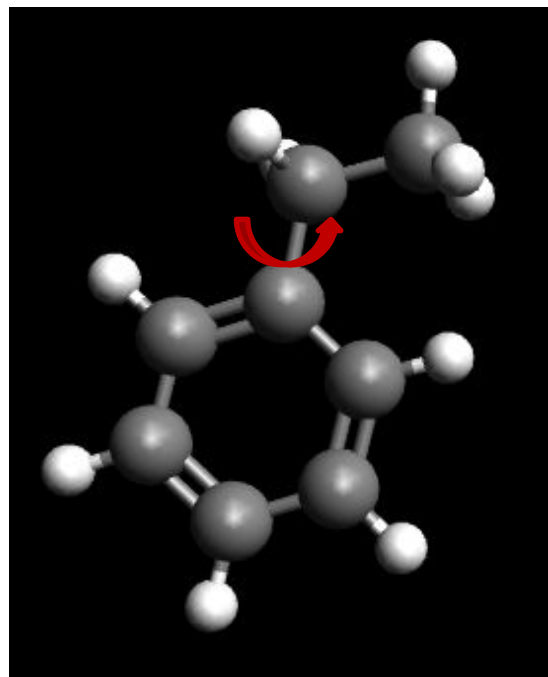


Поправки на симметрию молекулы

- Фенильная группа

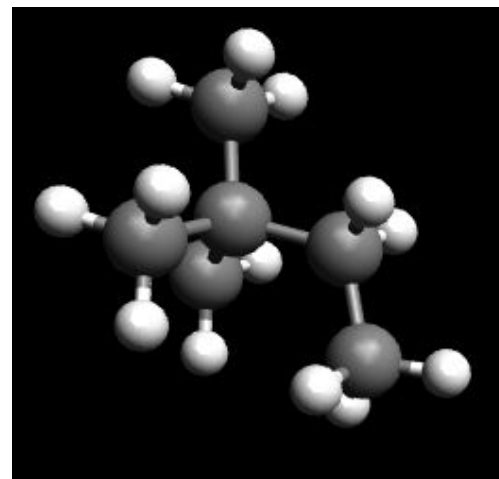
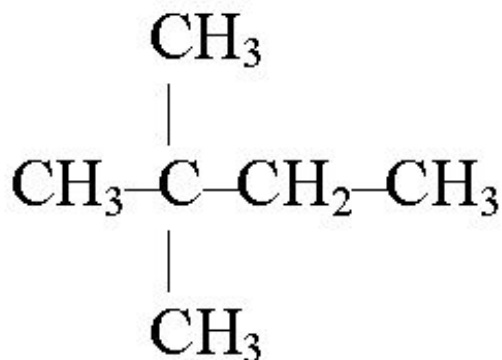
$$\sigma_{\text{int}} = 2^n$$

n – кол-во фенильных групп



Пример

Поправки на вращение

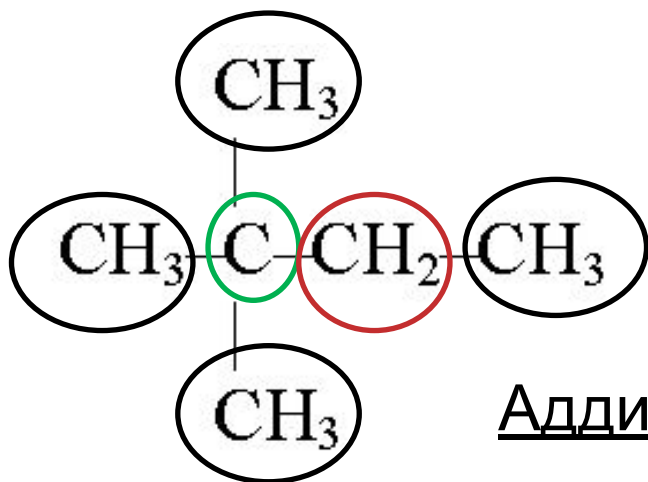


$$\sigma_{\text{ext}} = 1$$

$$\sigma_{\text{int}} = 3^4 \cdot 3^1 = 243$$

$$\Delta S_{\sigma} = -R \cdot \ln(\sigma_{\text{ext}} \cdot \sigma_{\text{int}}) = -8,3147 \cdot \ln(1 \cdot 243) = -45,67 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Пример



$$\Delta_f S_{298,g}^0$$

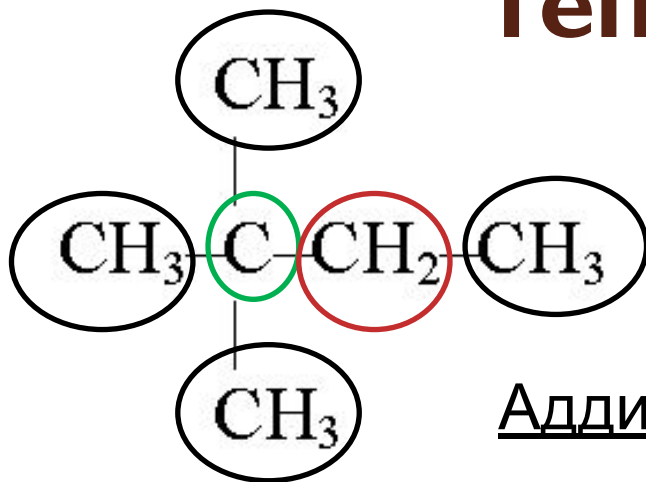
358,40 Дж/моль*К

Аддитивная составляющая

Тип группы	Вклад, Дж/моль*К	Количество	Вклад в свойство, Дж/моль*К
CH ₃ – (C)	127,29	4	509,16
CH ₂ – (2C)	39,43	1	39,43
CH – (3C)	-50,52	0	0
C – (4C)	-146,92	1	-146,92
			401,67
ΔS_{σ}	-45,67	1	-45,67
			356,00

Пример расчета теплоемкости

$$\Delta_f C_p^0_{298,g}$$



Аддитивная составляющая

Тип группы	Вклад, Дж/моль*К	Количество	Вклад в свойство, Дж/моль*К
CH ₃ – (C)	25,91	4	103,64
CH ₂ – (2C)	23,02	1	23,02
CH – (3C)	19	0	0
C – (4C)	18,29	1	18,29
			144,95