

# 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.

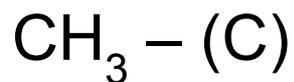
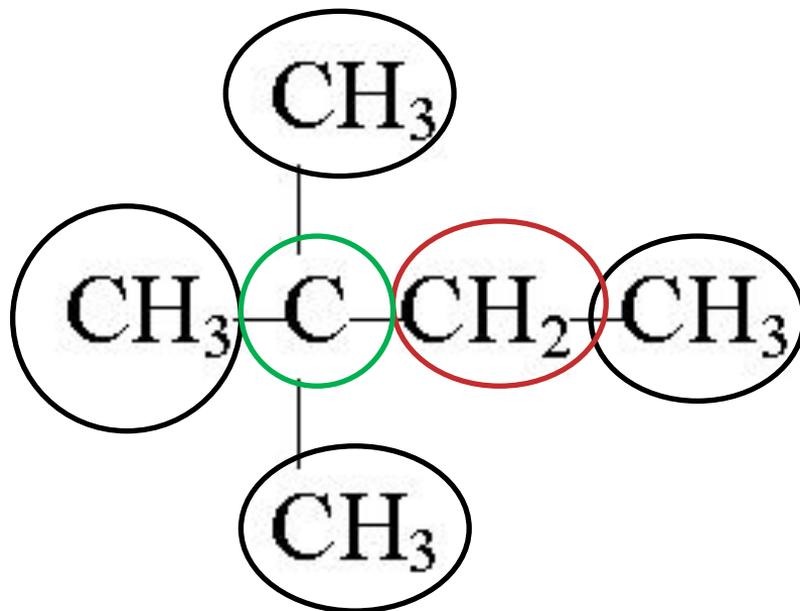
Позволяет рассчитать для соединений в идеально-газовом состоянии:

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

энтропию образования  $S_{298,g}^0$

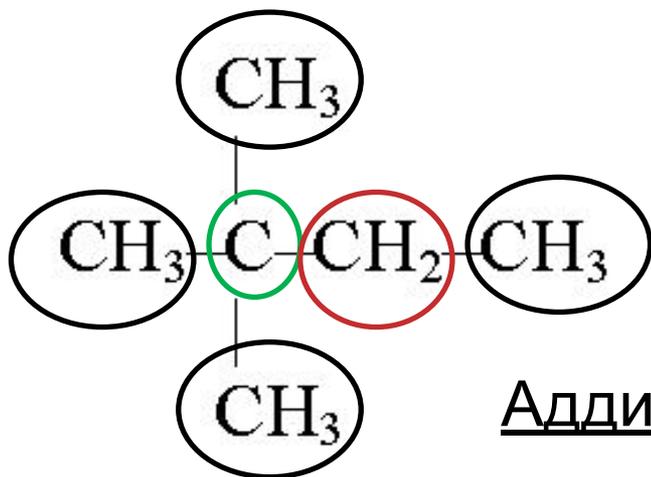
теплоемкость  $C_{p,298,g}^0$

# 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 <sub>3</sub> – (C)	127,29	4	509,16
CH <sub>2</sub> – (2C)	39,43	1	39,43
CH – (3C)	-50,52	0	0
C – (4C)	-146,92	1	-146,92
			<b>401,67</b>

# Поправки при расчете энтропии

- Поправки на симметрию молекулы (на вращение молекулы)

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

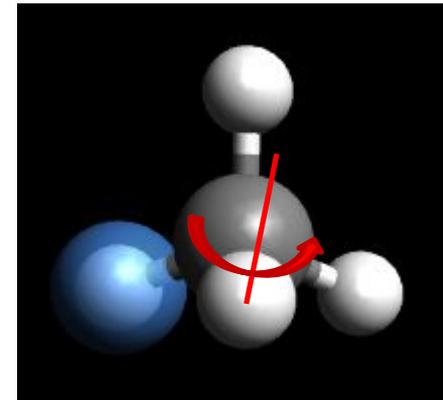
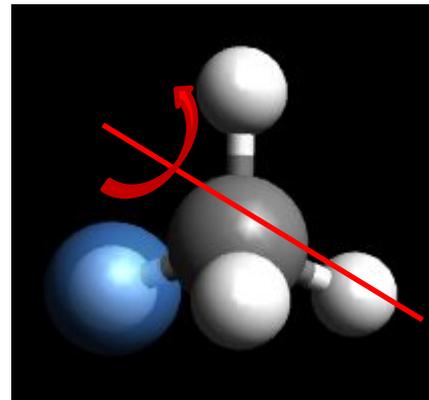
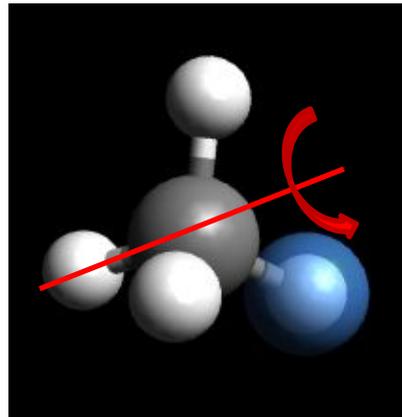
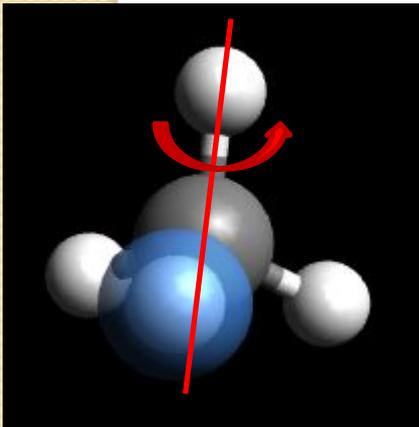
$$R = 8,3147 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

- 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

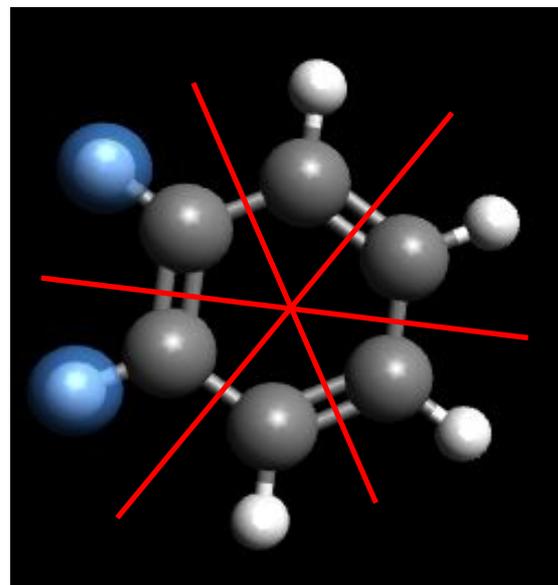
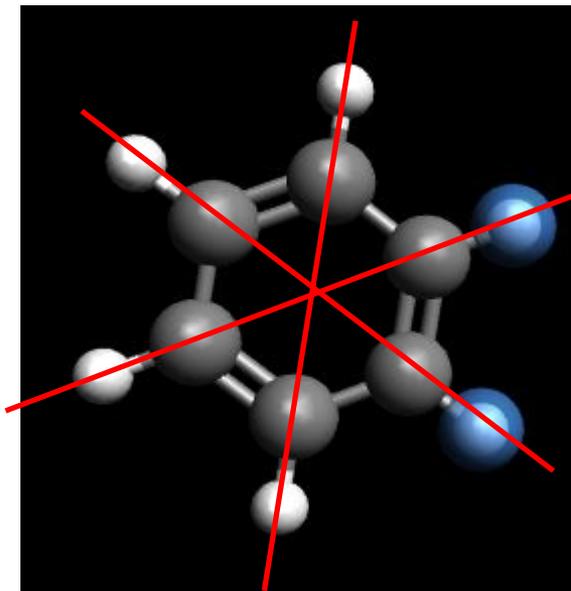
## молекулы

- Наружное вращение молекулы
- $\sigma_{\text{ext}} = n \cdot \chi$
- $n$  – кол-во осей вращения
- $\chi$  – кол-во повторений молекулы при вращении по оси на  $360^\circ$
- Метан  $\text{CH}_4$   $\sigma_{\text{ext}} = 4 \cdot 3 = 12$



# Поправки на симметрию молекулы

- Наружное вращение
- Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$
- $\sigma_{\text{ext}} = 6 \cdot 2$



# 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  $360^\circ$

- Метильная группа

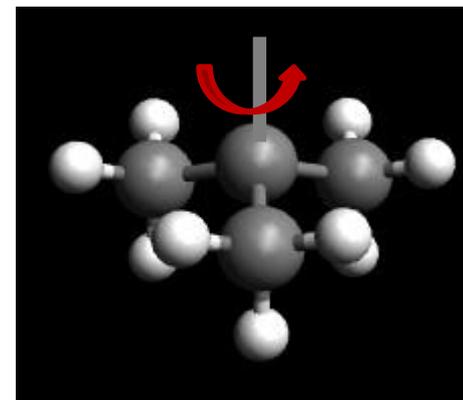
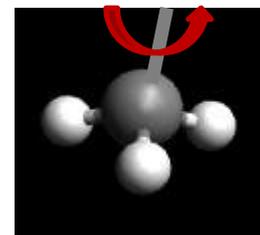
$$\sigma_{\text{int}} = 3^n$$

$n$  – кол-во метильных групп

- Третбутильная группа

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

$n$  – кол-во третбутильных групп

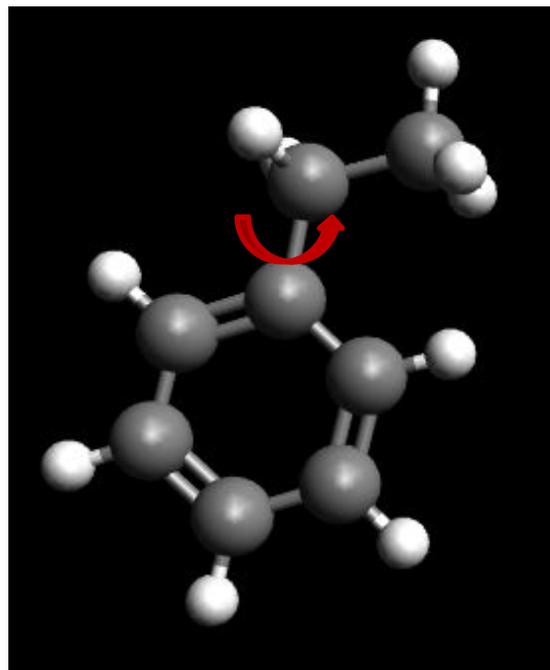


# Поправки на симметрию молекулы

- Фенильная группа

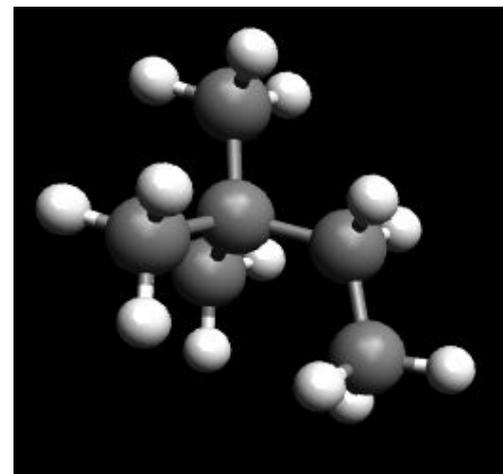
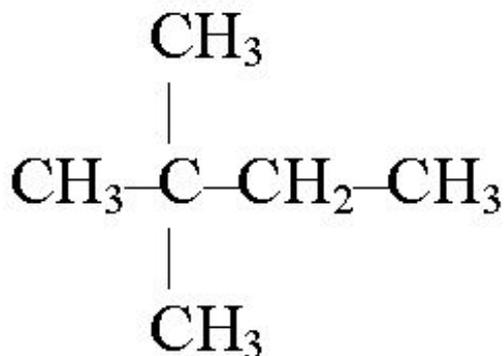
$$\sigma_{\text{int}} = 2^n$$

$n$  – кол-во фенильных групп



# Пример

## Поправки на вращение

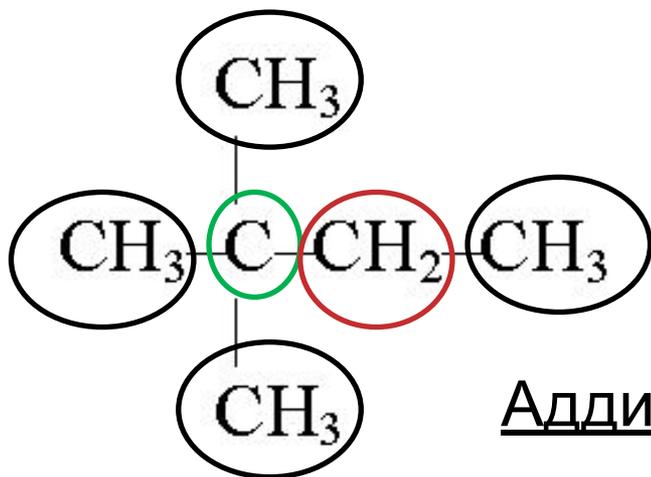


$$\sigma_{\text{ext}} = 1$$

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

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

# Пример



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

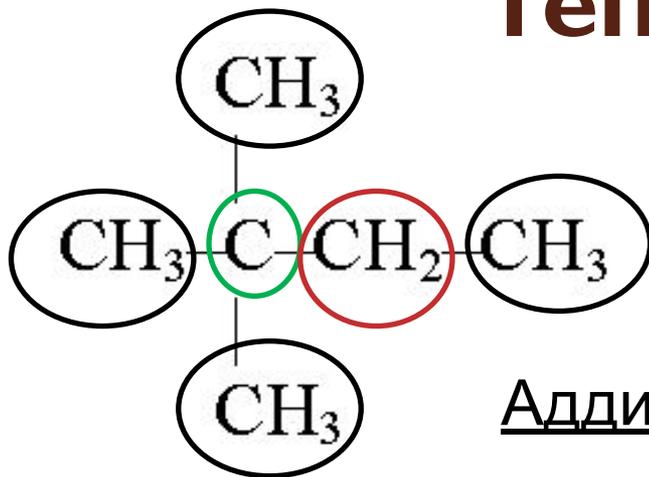
**358,40 Дж/моль\*К**

Аддитивная составляющая

Тип группы	Вклад, Дж/моль*К	Количество	Вклад в свойство, Дж/моль*К
CH <sub>3</sub> – (C)	127,29	4	509,16
CH <sub>2</sub> – (2C)	39,43	1	39,43
CH – (3C)	-50,52	0	0
C – (4C)	-146,92	1	-146,92
			<b>401,67</b>
$\Delta S_{\sigma}$	-45,67	1	-45,67
			<b>356,00</b>

# 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 <sub>3</sub> – (C)	25,91	4	103,64
CH <sub>2</sub> – (2C)	23,02	1	23,02
CH – (3C)	19	0	0
C – (4C)	18,29	1	18,29
			<b>144,95</b>