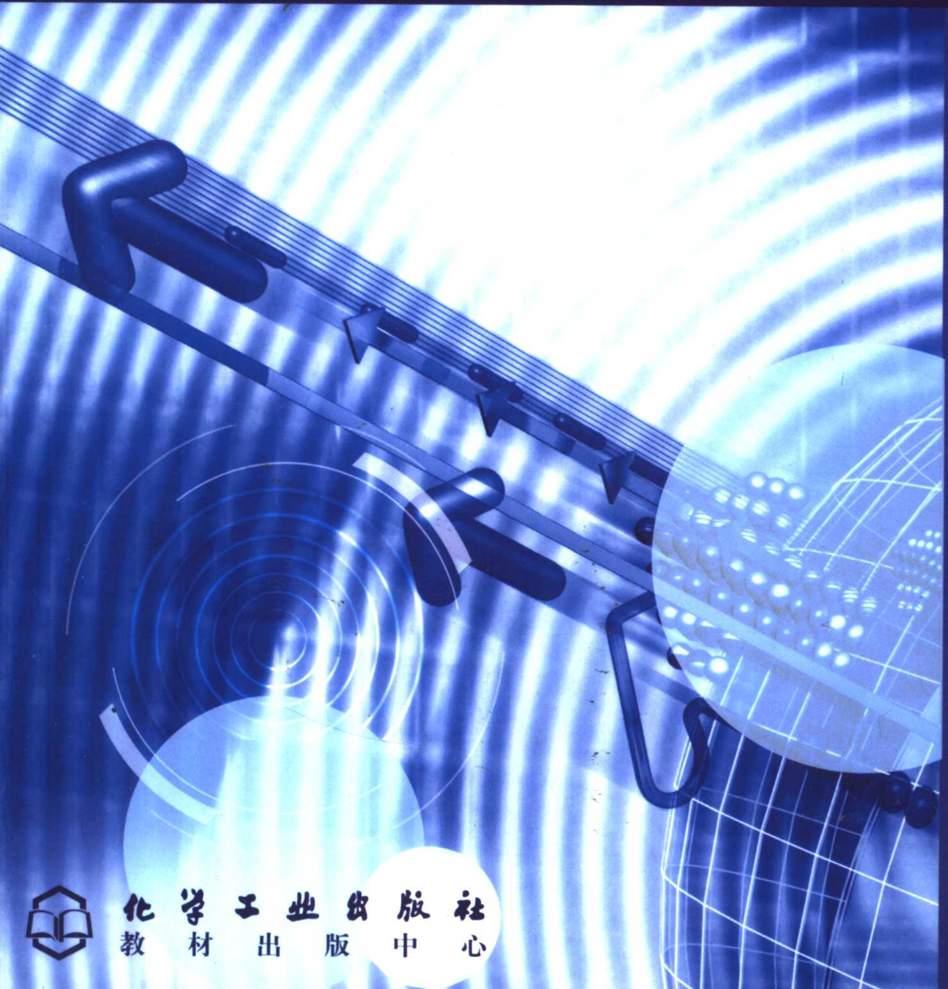
"研究生教育创新工程"化工类研究生教学用书

物性估算原理及计算机计算

董新法　方利国　陈砺　编著



附光盘

化学工业出版社
教材出版中心

“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书
华南理工大学研究生教材建设项目

物性估算原理及计算机计算

董新法　方利国　陈砺　编著

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

图书在版编目（CIP）数据

物性估算原理及计算机计算/董新法，方利国，陈砺编著．—北京：化学工业出版社，2006
“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书
华南理工大学研究生教材建设项目
ISBN 7-5025-8248-7

Ⅰ．物…　Ⅱ．①董…②方…③陈…　Ⅲ．流体-物理性质-化工计算：计算机辅助计算-研究生-教学参考资料　Ⅳ．TQ015

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2006）第 017853 号

“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书
华南理工大学研究生教材建设项目
物性估算原理及计算机计算
董新法　方利国　陈砺　编著
责任编辑：徐雅妮
文字编辑：刘志茹
责任校对：蒋　宇
封面设计：尹琳琳
*
化学工业出版社
教材出版中心　出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码 100029）
购书咨询：(010)64982530
(010)64918013
购书传真：(010)64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787mm×1092mm　1/16　印张 22　字数 541 千字
2006 年 4 月第 1 版　　2006 年 4 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-8248-7
定　价：49.00 元

版权所有　违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书

指导委员会

主任委员 余国琮院士（天津大学）

副主任委员 （按姓氏笔画排序）

时铭显院士（中国石油大学）
杨锦宗院士（大连理工大学）
欧阳平凯院士（南京工业大学）
金　涌院士（清华大学）
胡　英院士（华东理工大学）
袁渭康院士（华东理工大学）
徐南平院士（南京工业大学）

委　　员 （按姓氏笔画排序）

马振基教授（新竹清华大学）
王祥生教授（大连理工大学）
元英进教授（天津大学）
石　碧教授（四川大学）
曲景平教授（大连理工大学）
朱家骅教授（四川大学）
仲崇立教授（北京化工大学）
刘昌俊教授（天津大学）
刘洪来教授（华东理工大学）
孙　彦教授（天津大学）
李永丹教授（天津大学）
李伯耿教授（浙江大学）
李笃中教授（台湾大学）
余宝乐教授（香港科技大学）
张丰志教授（新竹交通大学）
陈建峰教授（北京化工大学）
陆小华教授（南京工业大学）
段　雪教授（北京化工大学）
姚善泾教授（浙江大学）
钱　宇教授（华南理工大学）
徐春明教授（中国石油大学）
谢国煌教授（台湾大学）
谭天伟教授（北京化工大学）

编审委员会

主 任 委 员 王静康院士（天津大学）

副主任委员 费维扬院士（清华大学）

元英进教授（天津大学）

委　　　员 （按姓氏笔画排序）

王　志教授（天津大学）

刘晓勤教授（南京工业大学）

李　忠教授（华南理工大学）

吴乃立教授（台湾大学）

辛　忠教授（华东理工大学）

张卫东教授（北京化工大学）

陈纪忠教授（浙江大学）

陈国华教授（香港科技大学）

赵　洪教授（清华大学）

郭绍辉教授（中国石油大学）

郭新闻教授（大连理工大学）

梁　斌教授（四川大学）

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

序

“化工类研究生创新人才培养模式、教学内容、教学方法和教学技术改革的研究”是2005年获得教育部研究生教育创新计划专项立项的研究生教育创新工程项目。该项目由天津大学牵头，清华大学、华东理工大学、浙江大学、大连理工大学、北京化工大学、南京工业大学、中国石油大学、四川大学、华南理工大学、香港科技大学和化学工业出版社等共同承担。编著系列“化工类研究生教学用书”是该项目的重要内容之一。

高质量的教学用书是培养高素质创新人才的重要基础。上述化工学科著名的高等院校发挥各自的优势，共同组织优秀的化工教育教学专家编写了本系列教学用书。我们希望本系列教学用书既有中国特色又展示国际前沿，能够为规范研究生教学、开拓研究生视野、全面提高我国化工类研究生教育水平做出贡献。

中国工程院院士、天津大学教授

王静康

2005年9月

前　言

化工生产、工程设计、科学研究和工艺技术的开发等都需要大量准确、可靠的物性数据。化工工程设计中常常要用三分之一的工时查找、筛选和估算物性数据；化工流程模拟软件中，物性数据的计算更是占据举足轻重的地位，可以说没有化工物性的计算，就没有化工模拟软件；化工物性数据是进行化工研究、生产、设计及开发的基石。因此作为化工类的本科生、研究生以及工程技术人员，学习和掌握化工物性数据的获取途径及其具体的计算方法是十分重要和实用的。

尽管目前国内外许多专家学者进行了大量的化工数据收集、整理、测试工作，并在此基础上开发了一定的应用软件，但这些软件常常和模拟软件捆绑在一起，很难单独抽提出物性查询系统。即使是专门开发的物性查询系统，一般都是执行文件，不知具体的计算过程及公式，较难用于研究者自编程序的开发或综合设计优化之用。还有一个问题是这些软件常常价格较贵，对于学生用于学习而言就难以承受。为此，编写一本以物性估算的原理及方法为线索，详细阐述物性估算的理论基础，并在此基础上介绍各种计算方法以及具体的编程计算，提供作者开发的源代码，用于读者后继研究开发之用，这在国内还是首次尝试。

本书共分九章。第 1 章绪论；第 2 章介绍物性数据与热力学关系；第 3 章介绍统计力学与流体的平衡性质和传递性质；第 4 章介绍对应状态原理及其应用；第 5 章介绍分子结构与宏观性质；第 6 章介绍 UNIFAC 法估算非电解质汽液平衡液相活度系数；第 7 章介绍分子拓扑与物性；第 8 章介绍人工神经网络与物性；第 9 章介绍物性数据查询系统的开发。本书介绍的数据估算法力求准确、可靠，注重工程实用，突出其原理和具体方法，并提供各种源代码。

本书由董新法、方利国、陈砺编著。其中第 3～6 章由董新法编写，第 1 章、第 7～9 章由方利国编写，第 2 章由陈砺编写。全书由董新法统稿，光盘由方利国统编。钟烘昌、蔡兴华、李玲、周枚花等同学参加了本书的文本输入工作。华南理工大学的研究生院、传热强化与过程节能教育部重点实验室、化工与能源学院对教材的出版给予了大力支持，华南理工大学研究生院还将该书列入“华南理工大学研究生教材建设项目”。

本书在编写过程中，参考了大量的文献资料，在此特表示感谢。参考文献中如有遗漏之处，敬请谅解。本书虽经作者多年编写，并以讲义的形式在华南理工大学试用多年，但由于作者水平有限，错误在所难免，望同行及读者予以批评指正。

编者
2005 年 10 月 26 日于广州

内 容 提 要

本书回顾了物性估算的研究历史，系统阐述了流体物性估算的方法和原理，详细介绍了热力学、统计力学、对应状态原理、基团贡献法、分子拓扑和人工神经网络等在流体物性估算中的应用，讨论了这些估算方法实现计算机计算的可能性和方法，并提供了相关的应用程序。本书还就物性估算中用到的数学及计算机知识，以及化工物性数据库系统软件开发的基本方法进行了简要介绍。全书数据翔实，实例丰富，书写简练，注重实用，采用原理-方法-实例-编程计算的编写风格，力图给读者呈现化工物性估算的一揽子解决方案。

本书附送光盘一张，光盘内容为本书的多媒体教材及所编制的所有程序，它既可以作为教师的计算机辅助教学课件，也可以作为读者自学及二次开发应用的工具，具有很强的实用性。

本书可作为研究生和高年级本科物性估算及原理教材，也可作为从事化工、轻工、材料和冶金等专业的科研和工程技术人员参考。

目　录

第 1 章　绪论 …… 1

1.1　概述 …… 1
1.2　物性估算的意义及方法 …… 3
1.3　物性估算方法的基本要求 …… 4
1.4　物性估算中的数学及计算机知识 …… 5
1.4.1　物性估算中有关参数拟合的方法 …… 5
1.4.2　物性估算中有关非线性方程求解 …… 18
1.4.3　物性估算中有关线性代数知识 …… 22
1.5　物性估算的发展趋势 …… 29
参考文献 …… 29

第 2 章　热力学关系与物性 …… 30

2.1　纯物质蒸气压的计算 …… 30
2.1.1　Clapeyron 方程 …… 30
2.1.2　纯物质蒸气压方程 …… 31
2.1.3　纯物质蒸气压估算实例 …… 35
2.2　纯物质汽化热的计算 …… 37
2.2.1　任意温度下汽化热的计算 …… 38
2.2.2　正常沸点下汽化热的求算 …… 40
2.2.3　汽化热随温度的变化 …… 42
2.2.4　汽化热估算实例 …… 43
2.3　偏心因子的求算 …… 44
2.4　液体摩尔比热容的求算 …… 45
2.4.1　液体的摩尔比热容 …… 45
2.4.2　Watson 热力学循环求液体摩尔比热容 …… 46
2.4.3　Watson 热力学循环求液体摩尔比热容实例 …… 49
2.5　计算机编程计算示例 …… 50
参考文献 …… 53

第 3 章　流体的平衡性质和传递性质 …… 54

3.1　玻尔兹曼分布定律 …… 54

3.1.1 名词简介…… 54
3.1.2 玻尔兹曼分布定律…… 55
3.2 热力学函数与配分函数…… 56
3.2.1 内能…… 56
3.2.2 熵…… 57
3.2.3 焓…… 57
3.2.4 自由能…… 58
3.2.5 自由焓…… 58
3.2.6 配分函数的析因子…… 58
3.3 运动形式对热力学函数的贡献…… 59
3.3.1 平动对热力学函数的贡献…… 59
3.3.2 振动对热力学函数的贡献…… 60
3.3.3 转动对热力学函数的贡献…… 62
3.4 统计力学法计算理想气体平衡性质…… 63
3.4.1 双原子分子…… 63
3.4.2 多原子分子…… 64
3.4.3 统计力学法计算理想气体平衡性质实例…… 64
3.5 气体分子运动的平均速度和自由程…… 66
3.5.1 气体分子运动的速度分布…… 66
3.5.2 气体分子运动的平均速度…… 66
3.5.3 气体分子运动的平均自由程…… 67
3.6 气体的传递性质…… 67
3.6.1 黏度…… 67
3.6.2 热导率…… 71
3.6.3 扩散系数…… 74
3.6.4 气体传递性质估算实例…… 77
3.7 液体的传递性质…… 81
3.7.1 液体黏度的估算…… 81
3.7.2 液体热导率的估算…… 89
3.7.3 液体扩散系数的估算…… 90
3.7.4 液体传递性质估算实例…… 93
3.8 计算机编程实例…… 96
参考文献…… 100

第4章 对应状态原理及其应用…… 101

4.1 分子间的位能…… 101
4.1.1 分子间的吸引能…… 101
4.1.2 分子间的排斥能…… 103
4.1.3 位能函数…… 103
4.2 正则系综和正则配分函数…… 104

4.3 实际气体及其统计处理 …… 105
4.3.1 实际气体的正则配分函数 …… 105
4.3.2 构型积分及其简化处理法 …… 108
4.3.3 用于几种分子模型的结果 …… 110
4.4 对应状态原理 …… 113
4.5 纯物质蒸气压和汽化热 …… 115
4.5.1 对应状态法计算蒸气压 …… 115
4.5.2 对应状态法计算汽化热 …… 116
4.5.3 对应状态法计算蒸气压和汽化热实例 …… 118
4.6 饱和液体密度和液体比热容的估算 …… 120
4.6.1 饱和液体密度的估算 …… 120
4.6.2 液体比热容的估算 …… 121
4.6.3 对应状态法计算饱和液体密度和液体比热容实例 …… 123
4.7 流体黏度的估算 …… 125
4.7.1 气体黏度的估算 …… 125
4.7.2 液体黏度的估算 …… 131
4.7.3 流体黏度的估算实例 …… 131
4.8 编程计算 …… 135
参考文献 …… 138

第5章 基团贡献法及其应用 …… 140

5.1 分子性质的加和性 …… 140
5.1.1 分子中的键长与键角 …… 140
5.1.2 分子内原子的作用距离 …… 142
5.1.3 结构单元的选择与加和性规则的近似程度 …… 143
5.2 基团贡献法 …… 144
5.2.1 基团的划分 …… 144
5.2.2 分子性质与基团元贡献值的关联 …… 145
5.2.3 基团贡献法中的修正项 …… 146
5.3 基团贡献法估算纯组分的基本性质 …… 151
5.3.1 纯物质临界性质估算 …… 151
5.3.2 纯物质正常沸点的估算 …… 158
5.3.3 纯物质熔点的估算 …… 159
5.3.4 基团贡献法估算纯组分的基本性质实例 …… 159
5.4 基团法计算纯物质的蒸气压和汽化热 …… 161
5.4.1 纯物质的蒸气压的估算 …… 161
5.4.2 纯物质的汽化热的估算 …… 166
5.4.3 基团法计算纯物质的蒸气压和汽化热实例 …… 169
5.5 基团贡献法估算理想气体的标准生成热、标准熵和比热容 …… 171
5.5.1 Benson 法 …… 172

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

5.5.2 ABWY 法估算 $\Delta H^{\ominus}_{f298}$、$S^{\ominus}_{298}$ 和 $C^{\ominus}_{p}$ …… 180
5.5.3 Thinh-Duran-Bamalho 法 …… 187
5.5.4 键贡献法 …… 188
5.5.5 C-G 法 …… 189
5.5.6 Verma-Doraiswany 法和 Franklin 法 …… 191
5.5.7 Rihani-Doraiswamy 法 …… 193
5.5.8 Joback 法 …… 195
5.5.9 Souders 法 …… 196
5.5.10 基团贡献法估算理想气体的标准生成热、标准熵和比热容实例 …… 198
5.6 基团贡献法估算饱和液体密度和液体比热容 …… 201
5.6.1 基团贡献法估算饱和液体密度 …… 201
5.6.2 基团贡献法估算液体比热容 …… 205
5.6.3 基团贡献法估算饱和液体密度和液体比热容实例 …… 211
5.7 基团贡献法估算流体的传递性质 …… 214
5.7.1 基团贡献法估算低压气体黏度 …… 214
5.7.2 基团贡献法估算气体的热导率 …… 215
5.7.3 基团贡献法估算计算液体的黏度 …… 215
5.7.4 液体热导率的计算 …… 221
5.7.5 基团贡献法估算流体的传递性质实例 …… 223
5.8 基团贡献法估算表面张力 …… 228
5.8.1 Macleod-Sugden 法 …… 228
5.8.2 CSGC 法 …… 230
5.8.3 基团贡献法估算表面张力实例 …… 234
5.9 基团贡献法计算机编程示例 …… 236
参考文献 …… 237

第 6 章 UNIFAC 法的理论基础及其应用 …… 239

6.1 似晶格模型溶液理论及其对无热溶液的处理 …… 239
6.1.1 液体的似晶格模型 …… 239
6.1.2 无热溶液 …… 239
6.1.3 无热溶液的混合自由焓和过剩自由焓 …… 245
6.2 UNIQUAC 方程式 …… 246
6.3 UNIFAC 法估算活度系数 …… 249
6.4 UNIFAC 法估算活度系数实例及计算机程序 …… 258
参考文献 …… 263

第 7 章 分子拓扑与物性 …… 264

7.1 分子拓扑与拓扑指数 …… 264
7.2 饱和链烃类化合物的距离矩阵 …… 265

7.3 几种拓扑指数与物性的关联 …… 265
7.3.1 拓扑指数 Y_x 与物性的关联 …… 265
7.3.2 拓扑指数 F 与物性的关联 …… 269
7.3.3 拓扑指数 A_{m1}、A_{m2} 和 A_{m3} 与物性的关联 …… 271
7.3.4 拓扑指数 $^3\xi$ …… 275
参考文献 …… 277

第 8 章 人工神经网络在物性估算中的应用 …… 279

8.1 神经网络理论的发展及沿革 …… 279
8.1.1 生物神经网络和人工神经网络 …… 279
8.1.2 人工神经网络的发展历史 …… 280
8.1.3 人工神经网络物性估算中的应用及未来发展趋势 …… 281
8.2 神经网络的基本原理 …… 282
8.2.1 神经元的基本生物特性 …… 282
8.2.2 神经元的基本数学表达 …… 283
8.2.3 神经网络的基本结构类型及学习规则 …… 284
8.2.4 神经网络解决物性估算问题的基本策略 …… 285
8.3 几种典型的人工神经网络的基本原理及应用策略 …… 286
8.3.1 BP 网络 …… 286
8.3.2 Hopfield 神经网络 …… 295
8.4 神经网络物性估算应用策略及应用实例 …… 299
8.4.1 应用策略 …… 299
8.4.2 常压沸点下蒸发潜热计算 …… 300
8.4.3 常压沸点计算及临界压缩因子的计算 …… 308
8.4.4 人工神经网络的优越性及存在的问题 …… 310
参考文献 …… 311

第 9 章 化工物性数据库系统软件开发 …… 312

9.1 化工物性数据库软件开发的目的及意义 …… 312
9.1.1 数据库知识简介 …… 312
9.1.2 化工物性数据库开发目的及意义 …… 313
9.1.3 化工物性数据库发展趋势 …… 313
9.2 化工物性数据库软件开发方案的确定 …… 314
9.2.1 软件需求及服务对象分析 …… 314
9.2.2 软件所需资源分析 …… 315
9.2.3 软件开发平台确定 …… 315
9.2.4 软件功能及逻辑结构确定 …… 315
9.3 化工物性数据库软件具体功能代码编写 …… 316

9.3.1 数据库的建立及连接 …… 316
9.3.2 数据绑定及窗体开发 …… 321
9.3.3 常规数据查询 …… 324
9.3.4 数据计算、记录及打印 …… 329
9.4 软件的维护及进一步改进 …… 337
参考文献 …… 337

第 1 章　绪论

1.1　概述

化学工业是国民经济的支柱产业，作为其理论基础的化学工程学及工艺学在近年得到了长足的发展。其研究范围不断扩大，除化学品制造、石油化工、精细化工等核心领域外，已逐渐成为轻工、食品、生物工程、制药工程、材料、能源、环境、军用化学品、农业工程等相关行业的重要理论基础之一，覆盖了从微观到宏观的多尺度空间。在化工领域的科学研究、工程设计、生产实践中，准确、可靠、齐全的化工数据是必不可少的。举例而言，在能量交换过程中，比热容、热导率、焓、熵等数据是得到正确的能量负荷的前提；蒸气压、活度系数、相平衡数据、沸点等数据是平衡分离过程计算的基础；密度、黏度等是得到正确流体力学计算结果的保障。化工数据泛指所有与化工领域生产和科研相关的数据，包括热力学数据、传递性质数据、反应速率数据、微观性质数据以及与安全、环境等相关的数据等。从传统的角度理解，化工数据的范围相对狭小，通常以热力学数据为主，亦称之为“化工基础数据”。化工数据中绝大部分是各种纯物质或混合物的物理或化学性质，因此也被称为“物化性质”或“物性数据”，主要由以下几部分组成：①基本物性常数，如临界性质、偏心因子、沸点、熔点或凝固点等；②微观参数，如偶极矩、Lennard-Jones 参数等；③热力学性质，如气体 pVT 性质、维里系数、比热容、各种焓、熵等；④相平衡数据，如汽液平衡、液液平衡、固液平衡、固固平衡等；⑤传递性质，如黏度、热导率、表面张力、扩散系数等。

物性数据可以通过实验得到，这是获取物性数据最直接的方法。以纯物质物化性质的测定为例，需要经过纯物质的制备、纯度鉴定、测定方法及仪器的选择、仪器校准、实验测试、数据整理及筛选等多个步骤。纯物质除用于本身性质的测定外，还往往用于配制混合物，因此纯物质的制备和纯度鉴定是后续工作的基础。纯物质的制备包括化合物的合成和精制两个部分，无论是市售的还是实验室合成的化合物，其纯度往往不能满足物性测试的要求而需要进一步精制。实验室常用的精制方法有化学净化法、精馏法、分级升华法、分级结晶法、吸附法和溶剂洗涤法等方法。而化学分析法、物理常数法、光谱法、色谱法、冰点下降法等是化合物纯度鉴定中常用的方法。实测数据无疑是各类获取物性数据方法的原始来源或参照物，但要获得准确度高的实测数据并非易事，需要耗费大量的人力与物力，面对浩瀚的化合物、混合物，所有数据均通过实测获得显然是不现实的。

化工数据手册是目前用户获得化工数据的最主要的途径之一。全球科学家测定和正式发表的化工数据量极大，如美国化学文摘（CA）每年至少收集十几万篇有价值的化工数据的

文献，使用者很难直接查阅这些零散的、发表在各种专业刊物上的数据，国际上有一些专家及专门的机构从事数据的收集、整理、编纂和出版工作。19 世纪后期，以德国数据工作者为主的一批科学家就进行了大量化学化工数据的收集工作。国际纯化学和应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry）于 20 世纪 20 年代出版了著名的《国际评选数据表》（International Critical Tables，简称 ICT）。美国石油协会（API）、热力学研究中心（TRC）、热物理研究中心（TPRC）、美国国家标准局（NBS）、德国化工学会（DECHEMA）、国际科技数据委员会（Committee on Data for Science and Technology）等机构进行了大量化学化工物性数据的收集和评估工作，出版了一批有影响的物性手册。

化学化工物性数据手册主要以图或表的形式提供数据，近年来，关联式的使用频率也越来越高。早期编著的物性数据常以数据图的形式编纂，但由于数据图使用不便，误差较大，到 20 世纪中叶，已逐渐被数据表形式所取代。数据表形式的物性数据手册也可细分为两类：一类提供原始实验点，数据准确性高，但由于实验点的温度、压力、组成等基本参数往往不是整数，给使用者带来一些不便，占用的篇幅也大；另一类是经编者整理后的数据表，则基本参数为整数，数据排列整齐，便于使用，内插方便，不足之处是数据经编者整理后带入了一些误差，影响了精度。

物性数据手册种类很多。如专用型数据手册往往是整本或整套书籍都是数据或只带有部分相关的其他内容，这类数据手册专业人员使用得最多。而有的手册只是用小部分篇幅提供数据，即被划分在非专用型。如在化工界著名的 Perry 的《化学工程师手册（Chemical Engineer's Handbook)》，其中只有部分为特性数据的内容，即可归入非专用型类型。此外还有著名的《Beilstein 有机化学手册》、《Gmelin 无机化学手册》、国内的《化学工程手册》、《医工院》。对于包括各类物性的数据手册称为综合型手册，典型的如《CRC 化学与物理手册》。这类手册往往涉及各类化学化工数据，覆盖面广，但所包括的化合物种类不多，数据评估也较差。近几十年来，专项型数据手册得到很大的发展，它通常只涉及一项或一类数据。由于数据面不宽，因此收集的评审工作都做得较好，可靠性较高，可容纳大量化合物的相关数据。如 Weast 等编写的《有机化合物数据手册》，列出了几万种有机物的基本数据，Tamir 等的《纯物质和混合物相变热》和 Gmehling 等的《汽液平衡数据汇编》都是典型的例子。还有一类索引型手册只列出相关物性的文献，但没有具体的数据及评价。这类手册的优点是可容纳大量化合物，附有大量原始参考文献，但使用者需要进行二次检索才能得到所需数据，而且由于所列的原始文献中有相当部分并非普通使用者所能找到，还存在语言、数据评估等问题，所以使用起来并不方便。评审型手册给出的数据是经作者评选或推荐的数据，通常还刊有选择数据的原则、过程和依据。

随着化工技术和计算机技术的高速发展，化工计算逐渐向复杂化、精确化方向过渡，具体表现在系统增大，子系统及各元素间的关联度增加，运算的维数增高，非线性问题大量出现，这些工作有赖于大型高速计算机完成。运算过程中需要调用大量物性数据，而传统的数据手册是建立在人工计算基础上的，其数据更新慢、检索速度慢等缺点无疑严重制约着计算机运算速度的提高。化学化工数据库正是在这种背景下于 20 世纪 60 年代逐渐发展起来的新的学科分支。对化学化工数据库的基本要求首先是有大量来源可靠、经过严格评估和核对后的准确的物性数据，同时要不断更新和扩充，还应方便使用者查阅数据源、了解数据的整理方法等。此外，数据库还需具有完善的数据运算和人工智能功能。当使用者需要查询的数据不在实验值上时，数据库可根据用户的不同要求，选择一套恰当的运算方法进行运算，向用

户提供最优的计算值。为此，数据库必须预先存入对不同化合物、不同条件、不同要求的各种回归方法及相应的数学计算子系统，在数据评价方面建立相应的专家系统。目前化学化工物性数据库大部分属于专用数据库，如专门与过程模拟软件相配套的数据库，要求其与主系统有便捷的连接、响应快，以保证主系统的运算速度。目前国际上流行的 Aspen、Pro Ⅱ 等模拟软件都建有自己的物性数据库。另一类数据库重点在于数据检索的数据，其建库的基点在于数据的质量，而对检索速度则不作太高的要求。随着互联网的普及，将物质的物性数据加以整理并放到网上供用户查询的需求十分强烈，这就是基于 Web 的数据库。目前互联网上所提供的化工数据查询服务主要涉及专利查询、文献查询、化学试剂查询等，而对于科学研究和工程设计所需的大量物性数据却较为少见。如提供网络物性数据查询的网站 chemengineer. mining-co. com 只提供了 100 种左右物质的性质，而且提供的物性限于分子式、分子量、凝固点、沸点等十几种性质。另一网站 www. chemfinder. com 虽然收录的物质种类较多，但其免费版本也只提供了诸如分子量、结构图、汽化潜热、燃点、密度、溶解度等十几种性质。以上数据库对于很多工程中常用且重要的性质如临界性质、偏心因子、饱和蒸气压、热导率等都没有提供。建立基于 Web 的收录量大、准确和权威的数据库，可为全球化学化工科技工作提供了极大的方便。

1.2 物性估算的意义及方法

化学化工数据来源主要是基于实验，即使在编纂数据手册、建立数据库过程中对实验数据进行了评估、筛选，采用了内插、外推、数据回归和建立关联式等工作，但参照物仍是实验数据。随着化学化工学科的发展，科学研究和工程应用过程中需要涉及物质远超过万种，现有数据无论是在数量、种类、精度等各个方面都远不能满足需要。实验方法除了要耗费大量人力物力外，数据精度还受实验方法和条件的制约。化工过程中处理的绝大部分是混合物，这部分数据的实验值极少，也不能简单地由纯物质物性加和得到。面对使用者对数万物质的各种物性数据的需求，显然实验方法是无能为力的。有时实验方法甚至无法得到某些特定物质的特定物性，如一些物质在达到临界温度前就分解了，其临界温度就无法直接测取。因此，建立从基本粒子间作用力出发的理论计算方法就显得尤为重要，但是目前的理论计算方法还不能完全处理实际化合物，离实用还有较大距离。因此，以部分依据理论并结合实验数据形成的算法对求知物性进行估算，就是所谓物性估算法。

物性估算法，就是利用热力学、统计力学、分子结构和分子物理性质的理论知识进行关联，以便在一定的范围内、在少量可靠的实验数据的基础上推算出具有一定精度（工程允许的误差范围）的各种物质的物性数据。

当要估算某物质在一定条件下的某一物性数值，首先要寻找物质的这一性质与表征物质所在条件的参数间的函数关系。目前，寻找这种函数关系的途径主要有两种。①完全经验法，即将实验所得到的数据整理成方程式，应用时按方程式计算便可。完全经验法所得的方程式的适用范围受原来实验数据的限制，也就是说方程式的使用范围不能超出用于拟合该方程的实验数据范围之外，而且要求用来整理方程的原始数据有足够的数量和可靠性。②半经验半理论法，此法是用理论推导出方程式，然后实验求出方程式中的常数。由于有理论依据，故所得的方程式更合理和具有一定的普遍性，加上有实验数据加以充实，得到的方程式更加符合实际和可靠。目前，半经验半理论法被广泛使用。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com