



忻新泉 编著

# 计算机在化学中的应用

南京大学出版社

# 计算机在化学中的应用

忻新泉 编著

南京大学出版社

1986·南京

## 内 容 简 介

本书是为化学工作者、化学系研究生、本科大学生所编写的一本教学参考书。在学完化学系的基础课程以及掌握了一种算法语言和线性代数的基础知识后,就能阅读本书。全书共分十章,每章之间相对独立性较强,并以应用为主。前七章主要介绍化学中的数值运算问题,后三章介绍化学中的非数值运算的应用。每章末附有习题作为练习之用。附录中列出了化学中一些常用的程序,供读者参考。

### 计 算 机 在 化 学 中 的 应 用

忻新泉 编 著

责任编辑 丁 益

\*

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省国营练湖印刷厂印刷

江苏省新华书店发行 各地新华书店经销

\*

开本: 787×1092 1/16 印张: 19 字数: 474,000

1986年6月第1版 1986年6月第1次印刷

印数: 1—8,000

统一书号: 15336·008 定价: 4.10元

# 前 言

电子计算机在化学中的应用是近十年来化学领域中最活跃的课题之一。计算机化学作为一门新兴的边缘学科，各方面还不成熟。不同的作者根据自己的擅长，编写了各有特色的专著、教材或参考书。他们可以从计算机硬件，计算方法，应用程序，分析仪器以及化学体系等各种角度来取材编写。考虑到化学工作者容易接受和熟悉的领域，本书则采用以化学体系为主的分章编写法。由于计算机化学历史很短，涉及的学科面很广，在计算机方面包括有硬件、软件、语言和计算方法等，而在化学方面又包括了无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、结构化学、环境化学等。所使用的计算方法几乎涉及到线性代数、微积分、数值逼近、概率统计、最优化、拓扑、情报检索、数据库等许多领域。上述的每一个分支本身就是一门专门学科，足以使人研究终生。一个人的有限精力，显然无法全面掌握这么多领域的知识。因此，书中难免有谬误之处，欢迎读者批评指正，以便改进。

本书的内容以计算机在化学中的应用为主，穿插计算方法，力求做到由浅入深。由于这是一门新的学科，将计算机、计算方法和化学揉合一起，势必影响了原有学科的系统性，许多章节不免有生硬之感。书中还介绍了几个化工中的应用实例，因为化学和化工本来就有千丝万缕的联系，因此，化一点篇幅讨论化工中的应用还是需要的。

书末所附程序，大多数是1978年以来历届选修本课程的研究生所编，张海燕同志统一了全部程序的规格，并在TRS-80机上进行了复核，对这些同志的贡献表示衷心感谢。

计算机化学课程的开设，是在我的导师戴安邦教授和化学系领导同志的关怀和支持下进行的，他们为本课程的开设创造了各种有利条件。在本书的编写过程中，计算机系张福炎副教授、陈沐天副教授、宋满英同志，化学系陈瑞华副教授、秦关林教授、钱可萍同志、丁益同志，武汉大学化学系任建国同志，南京工学院数学教研室宋柏生同志等都提出了不少宝贵的意见，对他们的支持和帮助由衷地感谢。

此外，本书还从我的国内外同行和各方面专家的专著和报告中汲取了不少有益的养分，对他们的贡献，由于人数众多只能在此一并致谢。

编 者

1985年8月于南京大学

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1	2.5.3 撕裂法 (Tearing method) .....	28
§ 1.1 电子计算机概述 .....	1	2.5.4 物料平衡与能量平衡 .....	29
1.1.1 概 述 .....	1	§ 2.6 配位化合物逐级稳定常数的	
1.1.2 计算机常用术语 .....	1	计算 .....	36
§ 1.2 计算机化学——边缘学科的发展 .....	3	§ 2.7 线性方程组的求解 .....	37
§ 1.3 计算机化学的内容和定义 .....	4	2.7.1 克莱姆法则 .....	37
§ 1.4 应用计算机运算时的误差问题 .....	6	2.7.2 消去法 .....	38
1.4.1 实验误差 .....	6	2.7.3 主元素消去法 .....	39
1.4.2 计算误差 .....	7	2.7.4 按列选主元素消去法的框图 .....	40
§ 1.5 运算技巧 .....	7	§ 2.8 多组分平衡体系中各组分浓度的计算 .....	45
§ 1.6 一般复杂方程式的计算 .....	8	§ 2.9 病态方程和条件数 .....	49
<b>第二章 化学平衡中的应用</b> .....	12	<b>第三章 化学反应动力学</b> .....	55
§ 2.1 计算平衡溶液中的氢离子浓度 .....	12	§ 3.1 化学反应动力学方程 .....	55
§ 2.2 高次方程(或有理分式方程)的求解 .....	13	§ 3.2 常微分方程的解 .....	56
2.2.1 扫描法 .....	14	§ 3.3 常微分方程的数值解——Eular 法 .....	62
2.2.2 对分法 .....	15	§ 3.4 Runge-Kutta 方法 .....	66
2.2.3 优选法(0.618法) .....	16	3.4.1 Runge-Kutta 方法 .....	66
§ 2.3 化学实验的模拟——酸碱滴定 .....	17	3.4.2 常微分方程组的R-K方法 .....	67
§ 2.4 求高次代数方程根的其它方法 .....	18	§ 3.5 解微分方程组的其它方法 .....	71
2.4.1 迭代法 .....	18	3.5.1 坏条件(Stiff病态)方程组及隐式R-K公式 .....	71
2.4.2 Newton—Raphson方法 .....	20	3.5.2 预测-校正法 .....	72
§ 2.5 化工过程中物料平衡的运算 .....	23	3.5.3 解微分方程的数值积分法 .....	73
2.5.1 物料平衡 .....	23	§ 3.6 用分光光度法研究两个连续的一级反应 .....	73
2.5.2 优先次序法 .....	25	§ 3.7 高次微分方程的数值解 .....	75
		§ 3.8 积分方程的数值解 .....	75
		3.8.1 定积分 .....	75
		3.8.2 Simpson 积分公式(三点求积公式或抛物线公式) .....	76
		3.8.3 求积分实例的比较 .....	77

§ 3.9	数值积分在化学中的应用	78	5.3.2	配位化合物的型稳定化能的计算	119
3.9.1	实际气体逸度系数的测定	78	§ 5.4	单纯形法及其在化学中的应用	122
3.9.2	非等温动力学活化能计算	79	5.4.1	单纯形法	122
<b>第四章</b>	<b>实验数据处理与曲线拟合</b>	<b>82</b>	5.4.2	单纯形法在化学中的应用实例	125
§ 4.1	化学问题中的矛盾方程	82	§ 5.5	调优操作 ( Evolutionary Operation ) 及其应用	128
4.1.1	理论公式或经验公式中系数项的确定	82	5.5.1	调优操作	128
4.1.2	解矛盾方程组	83	5.5.2	槽式反应器的调优操作	129
§ 4.2	线性最小二乘法	84	5.5.3	改进的调优操作	131
§ 4.3	线性模型的推广	89	5.5.4	正构烷烃脱氢装置操作条件最优化	133
4.3.1	线性模型的推广	89	<b>第六章</b>	<b>化学中的特征根与特征向量</b>	<b>138</b>
4.3.2	加权处理	92	§ 6.1	久期方程式	138
4.3.3	线性最小二乘处理实验数据, 拟合最佳函数关系式	92	6.1.1	Hückel分子轨道方法	138
§ 4.4	非线性最小二乘法	93	6.1.2	推广的Hückel分子轨道方法	140
§ 4.5	实验曲线的拟合——谱峰分辨	96	6.1.3	能量 $E$ 和参数 $G$ 的意义	141
§ 4.6	回归分析	99	§ 6.2	特征多项式	141
4.6.1	两种类型的变量关系	99	§ 6.3	广义特征根	146
4.6.2	一元线性回归分析	99	§ 6.4	特征根在化学中的其它应用	147
4.6.3	多元线性回归方程	105	6.4.1	质子NMR谱的模拟	147
<b>第五章</b>	<b>最优化方法及其在化学中的应用</b>	<b>110</b>	6.4.2	统计热力学计算熵	151
§ 5.1	基本原理	110	6.4.3	其它方面的应用	152
5.1.1	最优化与化学的关系	110	<b>第七章</b>	<b>判别分析与因子分析在化学中的应用</b>	<b>154</b>
5.1.2	多元函数的一维寻查方法	110	§ 7.1	判别分析	154
§ 5.2	自由能最小化原理计算化学平衡	111	7.1.1	变量与判别分析	154
5.2.1	条件极值问题	111	7.1.2	判别分析的基本思想	156
5.2.2	自由能最小化原理计算化学平衡的基本原理	111	§ 7.2	两组判别分析	157
5.2.3	计算方法	112	7.2.1	两组判别式的计算方法	157
5.2.4	自由能最小化原理计算化学平衡的一个实例	115	7.2.2	显著性检验	159
§ 5.3	三点二次插值法(抛物线法)	116	§ 7.3	两组判别分析的应用	160
5.3.1	三点二次插值法	116	§ 7.4	因子分析	163
			7.4.1	因子分析计算步骤	163
			7.4.2	因子分析计算实例	167
			§ 7.5	化学计量学	169

## 第八章 计算机与合成化学 ..... 171

### § 8.1 化学结构式在计算机中的表达 ..... 171

8.1.1 线性表达式WLN系统 ..... 171

8.1.2 拓扑表示法——关联矩阵 ..... 176

### § 8.2 计算机与合成化学 ..... 180

8.2.1 概述 ..... 180

8.2.2 LHASA 程序 ..... 182

8.2.3 EROS (Elaboration of Reactions for Organic Synthesis) 程序 ..... 184

### § 8.3 用电子计算机选择合成化合物的最短路线 ..... 189

## 第九章 计算机在化学教学中的应用 ..... 194

### § 9.1 概述 ..... 194

### § 9.2 计算机辅助教学 ..... 196

9.2.1 计算机辅助教学 ..... 196

9.2.2 拟辅助教学 ..... 197

9.2.3 启发式教学 ..... 199

9.2.4 兴趣型教学 ..... 199

9.2.5 模拟过程学习 ..... 200

### § 9.3 化学实验教学 ..... 201

9.3.1 化学实验模拟 ..... 201

9.3.2 实验结果处理 ..... 202

9.3.3 联机控制实验 ..... 204

### § 9.4 教学管理 (CMI) ..... 204

## 第十章 化学文献检索与化学数据库 ..... 207

### § 10.1 情报检索 ..... 207

10.1.1 概述 ..... 207

10.1.2 情报检索二要素——存贮和检索 ..... 207

10.1.3 顺序文件和倒排文件 ..... 208

### § 10.2 CA 磁带的定题检索程序系统 ..... 209

### § 10.3 个人文献检索程序 ..... 211

10.3.1 搜索程序 ..... 212

10.3.2 书本索引的排列程序 ..... 212

10.3.3 个人文献检索程序 ..... 213

### § 10.4 数据库 ..... 214

10.4.1 文件系统与数据库 ..... 215

10.4.2 数据库管理系统 ..... 216

### § 10.5 dBASE II 数据库管理系统 ..... 216

10.5.1 dBASE II 的功能 ..... 217

10.5.2 dBASE II 常用的语句 ..... 217

10.5.3 使用dBASE II 建立数据库文件 ..... 218

### § 10.6 化学数据库 ..... 220

10.6.1 数据的存贮 ..... 221

10.6.2 数据的检索 ..... 221

## 附 录 ..... 224

附录 I F 检验的临界值 ( $F_{\alpha}$ ) 表 ..... 224

附录 II 程 序 ..... 227

程序 1 有机化合物绝热燃烧火焰温度的计算 (FORTRAN) ..... 227

程序 2 多组分平衡体系中各组分浓度的计算 (FORTRAN) ..... 231

程序 3 化学反应动力学方程 (FORTRAN) ..... 235

程序 4 选择经验公式 (BASIC) ..... 238

程序 5 劳伦兹函数型的曲线拟合 (BASIC) ..... 241

程序 6 高斯函数分峰程序 (FORTRAN) ..... 250

程序 7 一元线性回归方程 (FORTRAN) ..... 259

程序 8 多元线性回归 (BASIC) ..... 262

程序 9 单纯形最优化方法 (FORTRAN) ..... 265

程序 10 两组判别分析 (FORTRAN) ..... 263

程序 11 因子分析 (BASIC) ..... 272

程序 12 计算机选择制备化合物的最短路线 (BASIC) ..... 277

程序 13 计算机辅导学生自学——《氧化还原》 (BASIC) ..... 280

程序 14 计算机模拟化学实验——《酸碱滴定》 (BASIC) ..... 285

程序 15 模拟过程学习——《裂解炉的优化》 (BASIC) ..... 287

程序 16 量子化学计算——EHMO程序 (BASIC) ..... 292

# 第一章 绪 论

## § 1.1 电子计算机概述

### 1.1.1 概 述

自从 1946 年 J.P. Eckert 和 J.W. Mauchly 二人合作发明了第一台电子计算机 ENI-AC (Electronic Numerical Integrator and Calculator) 以来, 计算机就以飞快的速度发展着。在短短的三十多年内, 计算机已经历了四次革命, 并且不断地渗透到社会的各个领域, 比如, 工程技术、自然科学、军事、农业、商业、交通运输、医疗卫生以及日常生活等等。由于电子计算机的发展, 推动了各部门、各学科的发展, 因此其深远意义可与十八世纪发明蒸汽机所引起的工业革命相比拟。

电子计算机在每次的变革中, 对运算速度、内存容量、外围设备的配置、软件功能和数量、机器价格、重量或体积等都有一次飞跃。随着大规模集成电路的使用, 计算机价格不断下降, 微计算机和微处理机已开始应用到日常生活中。

电子计算机从应用发展来说可分成四个阶段:

- (1) 1947 年到 1959 年之间, 为电子计算机发展的初级阶段, 主要使用在数值运算。
- (2) 1960 年以后开始发展非数值运算, 这是将电子计算机的应用推广到一个全新的领域。正是因为非数值运算, 才开辟了电子计算机的广阔用途。例如企业管理、自动控制、情报检索等等。
- (3) 1970 年以后智能模拟的发展。计算机部分代替人的脑力劳动, 这是一个正在发展中的方向。例如, 各类专家系统, 有机合成路线的设计等。
- (4) 1978 年以来开发了识别图形和口语的计算机。具有识别图形和口语功能计算机的开发, 将使计算机的应用再一次推向一个崭新的领域。

### 1.1.2 计算机常用术语

计算机组成系统可分为两部分: 硬件和软件。

硬件是指计算机系统中的机器系统, 即组成计算机的物质设备。

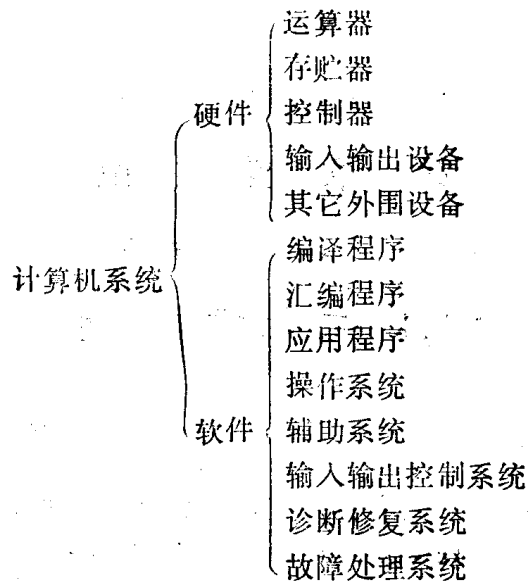
软件是相对于硬件而言的, 指使用计算机和发挥计算机效率功能的各种程序的总称。

计算机的功能和种类日臻完善, 涉及的术语很多, 这里仅介绍几个在化学中经常遇到的计算机术语。

程序设计语言 (Programming Language) 是编写计算机程序所用的语言。程序设计语言可以是面向机器的语言、面向过程的语言或面向问题的语言。

机器语言 (Machine Language) 计算机直接使用的程序语言或指令代码, 这些代码





不须翻译可直接为机器所接受。

汇编语言(Assembly Language) 一种面向机器的程序设计语言。是一种用符号表示的低级程序语言，与机器语言很接近。

应用软件(Application Software) 为解决某一特定问题或工程所编写的程序。

操作系统(Operating System,简称OS) 它是为方便用户使用计算机以及提高计算机的响应时间而配备的一种软件。是用户与计算机之间的接口，用户通过操作系统使用计算机。

分时系统(Time Sharing System) 允许多个用户同时使用一台计算机进行计算的操作系统，系统把处理机时间轮流地分配给各联机作业，每个作业只运行极短的一个时间片。由于计算机的快速处理，因此给每个用户的印象是他自己独占该计算机。

计算机网络(Computer Network) 由各自具有独立功能的计算机处理中心通过通信线路相互连接而成，发展成为共享资源的网络。

数据库(Data Base) 在计算机存贮设备上合理存放的相互并联的数据的集合。这些数据集具有如下特点：

- ① 尽可能少的重复。
- ② 以最快的方式为一个或多个应用服务。
- ③ 数据的存放尽可能地独立于使用它的应用程序。
- ④ 用一个软件统一管理这些数据，如维护、增加、删除、更新和检索这些数据。

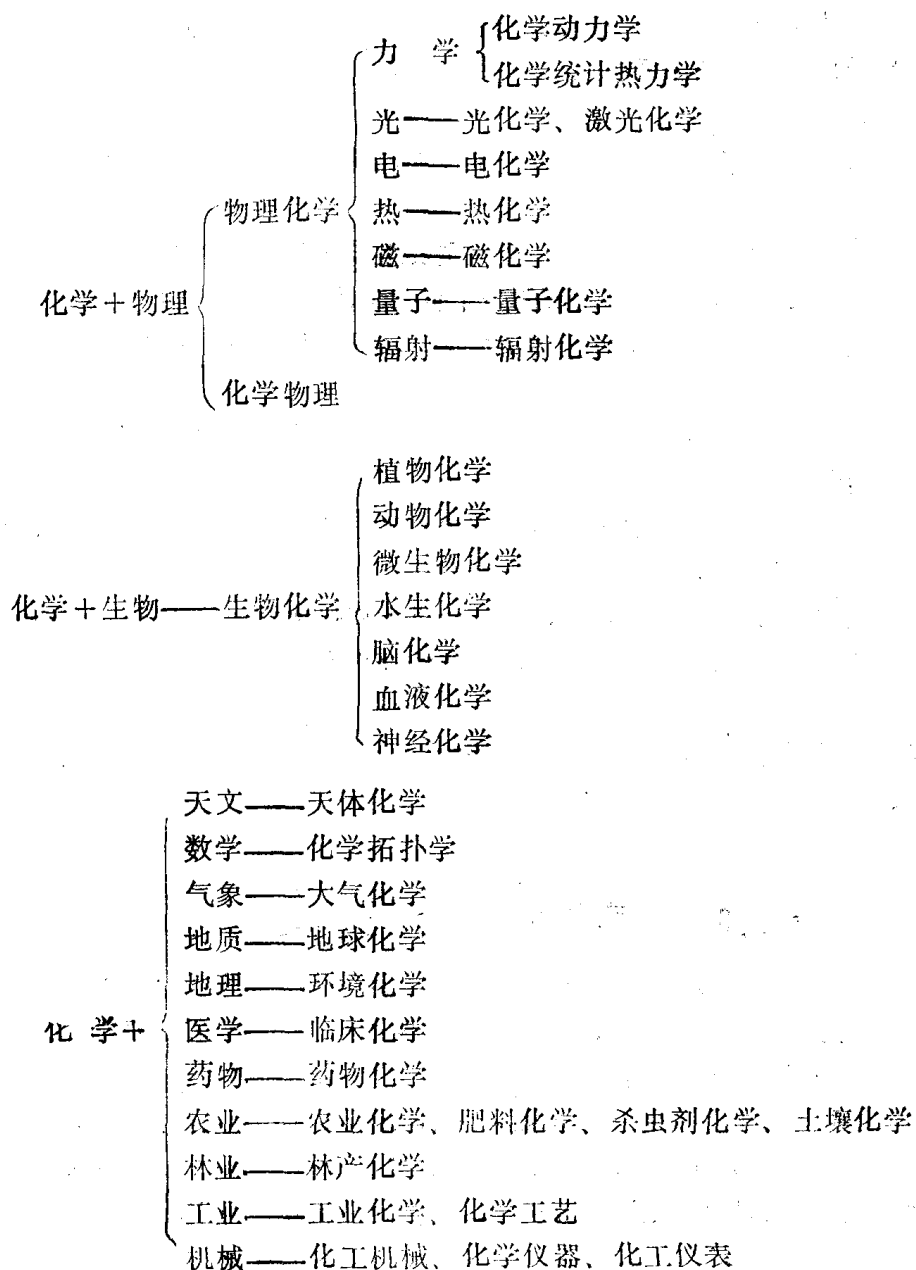
终端(Terminal) 联接在通信线路上的输入输出设备。它以联机方式工作，将信息输入系统或输出信息。常见的有电传打字机、键盘显示器等。

微处理机和微计算机是两个不同的概念，但往往容易混为一谈。

微处理机本身不是计算机，它仅仅是具有运算处理功能的一个大规模集成电路。只有当微处理机配合以其它元器件和设备（如存贮器电路、输入/输出电路、外围设备、各种软件等）之后，才成为具有一定完整功能的微计算机。

## § 1.2 计算机化学——边缘学科的发展

计算机渗入到各行各业、各门学科，化学当然也不例外。计算机与化学结合产生了一个新的领域——计算机化学，或更具体地说是计算机在化学中的应用。这是一门边缘学科。边缘学科是促进科学发展的新的动力。回顾化学的发展史就可以发现，每次化学的重大进展都是与引入新的概念分不开的。人们最早研究的化学是无机化学。当推广到与生命有关物质时，产生了有机化学。引入量的概念后，产生了分析化学。把物理方法引入到化学后，又产生了一系列的化学分支，这些都大大地促进了化学的迅速发展。下面列出化学与各门学科结合所产生的新的分支表。



同样，化学与文科结合也开辟了新的研究领域。

化学+ {  
语言——化合物命名法、新化合物名字的创造  
历史——化学史  
哲学——化学哲学  
法律——法医化学、毒物分析  
外文——化学翻译

计算机与化学结合是化学发展的必然趋势，并且正在化学学科中产生重大的影响。主要表现在以下几方面：

(1) 促进了理论化学的发展。虽然理论物理发展得较早，但是理论化学的发展一直比较缓慢。这是因为理论化学的计算工作量庞大，非人力所能胜任，只有在电子计算发展的基础上才有可能。如量子化学、复杂体系的化学反应动力学、多组分体系的化学平衡等都需要应用计算机才能解决。

(2) 测试仪器的改进。许多测试仪器配有电子计算机，能自动操作和获取读数等，大大加速了测试速度并提高了灵敏度。

(3) 化学情报的检索。情报信息是现代社会的的重要组成部分。用计算机检索情报文献，加速信息交流，是促进化学科研和生产发展的一个重要手段。

(4) 数据库的建立，目前已发展了各类化学数据库，通过数据库的检索可以方便地获得所需要的资料。

(5) 智能模拟的发展。例如在化学中专家系统的使用，将减轻化学家的劳动，部分地代替专业性很强的脑力劳动。

(6) 加快实验室成果的工业化。过去实验室成果的工业化，往往需要数年之久，但应用电子计算机之后，会缩短这一过程。

(7) 化学教学上的应用。辅导学生自学，在计算机上模拟化学实验，进行教学管理等。

(8) 实验数据处理的改进。用概率统计方法严格的处理实验数据和分析各种因素，发展了化学计量学。

总之，计算机应用到化学后，为化学学科的发展，实验测试技术以及数据处理等开辟了一个崭新的领域。

### § 1.3 计算机化学的内容和定义

计算机化学是一门还不成熟的学科，不同的作者根据自己的专长和见解编写教材或专著，但归纳起来不外乎下列五种类型：

(1) 以计算机体系为主的计算机化学。如 S.P.Porone and D.O.Jones 所著的 *Digital Computer in Scientific Instrumentation Applications to Chemistry*, McGraw-Hill (1973)。该书以介绍电子计算机、语言、硬件和软件为主，结合一些计算机在化学仪器中的应用实例。

(2) 以计算数学方法为主要体系的计算机化学和计算机化工。如

① A.C.Norris, *Computational Chemistry, An Introduction to Numerical Methods*, John Wiley & Sons (1981)。

② V.G.Jenson and G.V.Jeffreys, *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, Academic Press, London, New York (1977)。

③ K.J.Johnson, *Numerical Methods in Chemistry*, Marcal Dekker, Inc., New York and Basel (1980)。

这类书以计算数学方法为纲, 穿插一些化学或化工中的计算例题, 并附有在化学中应用的习题。

(3) 以化学应用为主的计算机化学。如

G.Beech, *FORTRAN IV in Chemistry—An Introduction to Computer Assisted Methods*, John Wiley & Sons (1975)。

还有 J.S.Mattson, H.B.Mark, Jr. and H.C.MacDonald, Jr. 等人主编的丛书 *Computers in Chemistry and Instrumentation*, 该丛书共分七卷:

① *Computer Fundamentals for Chemists*.

② *Electrochemistry, Calculations, Simulation and Instrumentation*.

③ *Spectroscopy and Kinetics*.

④ *Computer-Assisted Instruction in Chemistry (in two parts), part A, General Approach; part B, Applications*.

⑤ *Laboratory System and Spectroscopy*.

⑥ *Computers in Polymer Sciences*.

⑦ *Infrared, Correlation and Fourier Transform Spectroscopy*.

(4) 以介绍应用程序为主的计算机化学。如 D.F.DeTar 主编的 *Computer Programs for Chemistry*, New York Academic Pr. (1970)。

(5) 以介绍在化学分析仪器中使用电子计算机为主的计算机化学。如 C.H.Orr and J.A.Norris 主编的 *Computers in Analytical Chemistry*, New York, Plenum (1970)。

胡鑫尧、孙扬名、王心枢, *计算机在分析化学中的应用*, 清华大学出版社, (1983)。

由此看来, 计算机化学的体系是多种多样。为了对研究内容有比较明确的概念, 作者认为有必要对计算机化学下一定义: 凡是用电子计算机研究和解决的化学问题, 都可归属于计算机化学的研究范畴。

对绝大多数化学工作者来说, 学习计算机化学的目的只是为了解决工作中遇到的化学问题, 关心的是获得结果。因此, 化学工作者没有必要对计算机原理、计算数学方法以及程序的设计技巧提出过高的要求。我们学习计算机化学的重点是以实用为主, 解决问题为主。作者以此为基点, 并结合我国的实际状况及发展趋势编写了这本书。希望读者通过对本书的阅读能达到:

(1) 独立地编写一些简单的化学程序。

(2) 引用现有的各种标准程序。

(3) 使用 and 了解化学学科中已有的较大程序。

## § 1.4 应用计算机运算时的误差问题

### 1.4.1 实验误差

任何测量对象的量总是客观存在的，称为真值。实验误差是指实验测量的值与真值之差。在任何一种测量中，不论仪器多么精密，方法多么完善，测量者多么精细，都不可避免地会产生实验误差。设  $x$  为测量对象的真值， $x_i (i=1, 2, \dots, n)$  为一组实验观测数据：

$$d_i = x_i - x \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

$d_i$  为观测值与真值之差，简称误差。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$\bar{x}$  为算术平均值。

离差 
$$v_i = x_i - \bar{x} \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

离差或称偏差，是指观测值与平均值之差。

$\Delta = |\bar{x} - x|$  真值对平均值之差。

根据实验误差的性质及其产生的原因可归纳为三类，见表 1-1。

表 1-1 实验误差的分类

分类	产生误差原因	误差鉴别
系统误差	1. 仪器不良，刻度不准 2. 周围环境的变化，如温度、压力变化等	1. 观测值总往一个方向偏差 2. 误差的大小和符号在多次重复观测中几乎相同 3. 经过校正可以消除误差
随机误差	产生误差的原因一般不详，因而无法控制	随机误差服从正态分布 1. 误差绝对值不会超过一定界限 2. 绝对值小的误差出现的几率较高 3. 绝对值相等的正误差与负误差出现的次数几乎相等
过失误差	粗枝大叶造成的误差	1. 观测结果与事实不符 2. 细心操作可以消除

实验误差的表示通常有下列四种：

(1) 范围误差 指一组测量中最高值与最低值之差。

(2) 算术平均误差  $\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |v_i|$  是离差绝对值的算术平均值。

(3) 标准误差（均方误差） 是各个误差平方和的平均值的平方根，定义为：

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}$$

当  $n$  较大时,  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ , 标准误差是表示精确度的较好方法。

(4) 概率误差  $\gamma = 0.6745 \sigma$ , 它是这样的一个数, 绝对值比它大的误差和绝对值比它小的误差出现的可能性一样大。这种表示法很少使用。

### 1.4.2 计算误差

计算误差是由于使用公式、算法和计算机运算时所产生的误差。一般情况下计算误差与实验误差相比是可以忽略的, 但当运算次数很多或使用坏条件方程运算(参见 § 2.9)时, 计算误差就显得很重要。计算误差由以下四个原因引起:

(1) 过失误差 由于计算者疏忽大意, 编写程序时出错。例如, 常数 433 写成 443, 计算公式  $(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$  写成了  $(P + bn^2/V^2)(V - na) = nRT$  等。这种误差只要计算者仔细谨慎就可以避免。

(2) 方程误差 用方程式描述变化规律时忽略了一些次要因素, 由此计算所得的数据与真值之间产生误差。例如, 用公式  $PV = \text{常数}$ , 计算实际气体的体积和压力关系时就有一定的误差。

(3) 截断误差 在用某一方程进行计算时, 常用它的展开级数或近似方程计算。例如, 计算  $f(x)$  在  $x_0$  点附近的值, 往往用泰勒级数展开的前三项表示:

$$f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2}(x - x_0)^2$$

此时求得的  $f(x)$  就有截断误差产生, 因为忽略了高次项。

(4) 舍入误差 计算机运算时, 数值的数字位数不能是无限的, 只能取一定的有效位数, 于是就要去掉超出限度的位数, 由此产生的误差称舍入误差。例如,  $\pi = 3.1415926 \dots$  限定四位小数, 则近似值为 3.1416, 舍入误差 0.000073...。用双精度运算可减少运算时产生的舍入误差。

## § 1.5 运算技巧

在运算时应尽量避免:

(1) 两个接近相等的数相减, 因为这将损失大量的有效位数。

(2) 在除法运算过程中, 当分母值远小于分子值时, 商的绝对误差就很大。

对同一个问题的计算, 计算机运算的速度既与机型有关, 也与程序的编写质量有关。下面是对 Z-80 芯片的微机运算速度的比较。

(1) 几种常用的四则运算与函数运算的相对速度(实例)

加/减	1.000
乘	1.100
除	0.670
开平方(SQRT)	0.100

幂指数(a <sup>x</sup> )	0.050
sin, cos, tan	0.103
e 指数(exp)	0.095

(2) 几种算例速度比较 (实测)

好 例	差 例	速度比
$3 * A$	$A + A + A$	1.01
$5 * A$	$A + A + A + A + A$	1.30
$0.25 * A$	$(1/4.0 * A)$	1.50
$SQRT(A)$	$A * * 0.5$	10.00
$A * A$	$A * * 2$	2.00
$2 * A * B + C$	$A * B + C + B * A$	1.10

(3) 不同类型作同一运算时的相对速度

整 型	1.0
短浮点 (7 位精度)	2.4
长浮点 (14 位精度)	60

编写程序时为了提高效率应注意下列事项:

(1) 在复值计算时应设中间变量, 例如, 二次方程求根:

$$R_1 = (-B + \text{SQRT}(B * B - 4.0 * A * C)) / (2.0 * A)$$

$$R_2 = (-B - \text{SQRT}(B * B - 4.0 * A * C)) / (2.0 * A)$$

设一中间变量  $D$ :

$$D = \text{SQRT}(B * B - 4.0 * A * C)$$

$$R_1 = (-B + D) / (2.0 * A)$$

$$R_2 = (-B - D) / (2.0 * A)$$

可以提高运算速度。

(2) 在循环语句中, 一些可以不在循环中计算的表达式应尽可能的移到循环外。

(3) 在表达式中应尽量少使用下标, 如

$$X = (A(i) - \frac{1}{A(i)}) + A(i) * A(i)$$

可改为:

$$X = (B - \frac{1}{B}) + B * B$$

此时设  $B = A(i)$ 。

## § 1.6 一般复杂方程式的计算

化学工作者为了得到精确的数值, 使用的表达式往往很复杂, 现以气体状态方程式为例进行说明。

理想气体的状态方程式:

$$P\tilde{V} = RT \quad (1.1)$$

(1.1)式的计算并不困难,但实际气体往往并不完全符合这一方程式。在实际工作中,都希望获得尽可能接近真值的气体状态方程式,为此已提出了若干个多参数气体状态方程式,其中 van der Waals 方程就是一个著名的二参数方程。

van der Waals 方程为:

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - b) = RT \quad (1.2)$$

(1.2)式中  $a$  和  $b$  分别为与气体本性有关的常数,  $a$  是实际气体分子间引力的校正因素,  $b$  是与分子本身体积有关的校正项。 $a$  和  $b$  两个参数都可以从气体的临界条件求得,因为在临界点处是一个奇点。以  $\text{CO}_2$  为例(图1-1),在临界温度  $31.04^\circ\text{C}$  处出现临界点。根据奇点的性质得到下列方程:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_{T_c} = 0 = \frac{-RT_c}{(\tilde{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{V}_c^3} \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{V}^2}\right)_{T_c} = 0 = \frac{2RT_c}{(\tilde{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\tilde{V}_c^4} \quad (1.4)$$

$P_c, T_c$  分别为临界压力和临界温度。解 (1.3)、

(1.4)二式,求得  $a$  和  $b$ :

$$\begin{aligned} a &= 3P_c \tilde{V}_c^2 = \frac{9}{8} RT_c \tilde{V}_c \\ &= \frac{27R^2 T_c^2}{64 P_c} \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$b = \frac{\tilde{V}_c}{3} = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1.6)$$

用 van der Waals 方程计算所得的值与实测值还有一定的误差。例如,在  $0^\circ\text{C}$  时把  $\text{CO}_2$  气体压缩到密度为  $0.08\text{g}/\text{cm}^3$  时,用 van der Waals 方程计算的压力值为  $32.3\text{ atm}$ ,而实验测量值为  $30.5\text{ atm}$ 。

Benedict-Webb-Rubin 气体状态方程为:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{(B_0 - A_0/RT - C_0/RT^3)}{V} + \frac{(b - a/RT)}{V^2} + \frac{aa}{RTV^5} + \frac{c(1 + \gamma/V^2)}{RT^3 V^2} e^{-\gamma/V^2} \quad (1.7)$$

方程(1.7)具有八个参数,都可由临界条件求得。

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= 0.31315 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ B_0 &= 0.13464 \frac{RT_c}{P_c} \\ C_0 &= 0.1692 \frac{R^2 T_c^4}{P_c} \end{aligned} \right\}$$

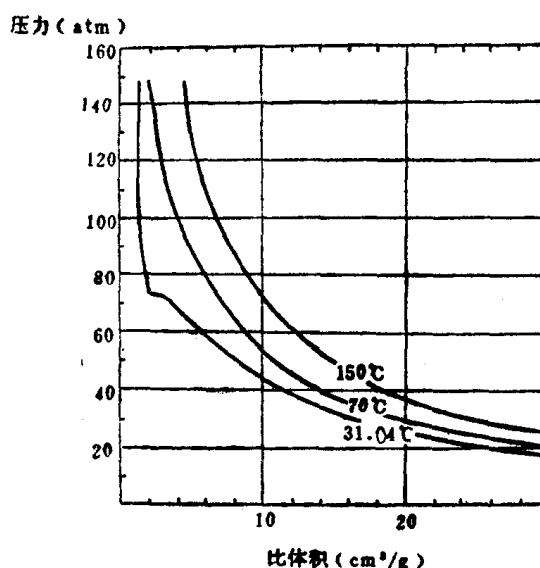


图1-1  $\text{CO}_2$  体积与压力的关系



$$\left. \begin{aligned}
 a &= 0.059748 \frac{R^3 T_c^3}{P_c^2} \\
 b &= 0.04307 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \\
 c &= 0.059416 \frac{R^3 T_c^3}{P_c^2} \\
 \alpha &= 0.0016081 \frac{R^3 T_c^3}{P_c^3} \\
 \gamma &= 0.042113 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2}
 \end{aligned} \right\} (1.8)$$

B-W-R 方程适用于临界压缩因子  $Z_c$  接近于 0.27 的化合物, 计算的误差大约在 1% 以内。

由 B-W-R 状态方程导出逸度系数  $\Phi_i$  的计算公式, 也是化工气液平衡中经常使用的方程。

$$\begin{aligned}
 \ln \Phi_i &= -\ln Z + \frac{1}{RT} \left[ (B_0 + B_{0i}) RT - 2(A_0 A_{0i})^{1/2} - \frac{2(C_0 C_{0i})^{1/2}}{T^2} \right] \rho \\
 &+ \frac{3}{2RT} [RT(b^2 b_i)^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3}] \rho^2 + \frac{3}{5RT} [a(\alpha^3 \alpha_i)^{1/3} + \alpha(a^2 a_i)^{1/3}] \rho^5 \\
 &+ \frac{3\rho^2 (c^2 c_i)^{1/3}}{RT^3} \left[ \frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2} \right] \\
 &- \frac{2\rho^2 c}{RT^3} \left( \frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/2} \left[ \frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2) \gamma \rho^2}{2} - \exp(-\gamma \rho^2) \right] \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

(1.9) 式中  $\rho$  为气相或液相的分子密度,  $Z$  为 (1.7) 式  $\frac{PV}{RT}$  的表达式。

$$\left. \begin{aligned}
 A_0 &= \left[ \sum_{i=1}^n (Y_i A_{0i}^{1/2}) \right]^2 \\
 B_0 &= \sum_{i=1}^n Y_i B_{0i} \\
 C_0 &= \left[ \sum_{i=1}^n (Y_i C_{0i}^{1/2}) \right]^2 \\
 a &= \left[ \sum_{i=1}^n (Y_i a_i^{1/3}) \right]^3 \\
 b &= \left[ \sum_{i=1}^n (Y_i b_i^{1/3}) \right]^3 \\
 c &= \left[ \sum_{i=1}^n (Y_i c_i^{1/3}) \right]^3 \\
 \alpha &= \left[ \sum_{i=1}^n (Y_i \alpha_i^{1/3}) \right]^3 \\
 \gamma &= \left[ \sum_{i=1}^n (Y_i \gamma_i^{1/2}) \right]^2
 \end{aligned} \right\} (1.10)$$