

第 1 章 流体热力学性质计算

在解决实际问题时，一方面需要热力学理论所提供的普遍规律，另一方面需要物质的特性 即 pVT 关系和热性质，两者相结合才能得出有用结果。

热力学基本方程将 p 、 V 、 T 、 S 、 U 、 H 、 A 、 G 等八个状态函数及其变化联系起来，它是一种普遍联系，可以由一些性质预测或计算另一些性质。

实际系统的物质特性主要有两类，即本章所讨论的 pVT 关系和标准态热性质。这两类性质本身并不能从热力学理论得到，它们来自直接实验测定、经验半经验方法或更深层次的统计力学理论。这两类基本的宏观平衡性质，是应用热力学方法研究平衡规律时必须结合或输入的物质特性。从本质上来说，这两类性质都是分子的热运动和分子间相互作用在宏观上的反映，是整体分子运动的一个侧面，但各自有所侧重，相辅相成，缺一不可，在实际工作中往往需要综合应用。

1.1 物性数据及其估算方法

1.1.1 基础物性数据库

热性质数据来自三个方面，即直接实验测定、经验半经验方法以及理论方法。一些常见物质的热力学数据，可从有关的手册或文献上查到。为了使用方便，可将有关物质的性质数据建立成数据库。

物质的基本物性数据包含相对分子质量 M_r 、液体的正常沸点 T_b 、凝固点 T_f 和密度 ρ ；临界温度 T_c 、临界压力 p_c 、临界体积 V_c 、临界压缩因子 Z_c 、偏心因子 ω ；标准摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ 、标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 、标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 、标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 、标准摩尔熵 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ ；还有液体的表面张力 σ 等。

某些物质特性，随聚集状态和温度而变。其中，标准摩尔定压热容 $C_{p,m}^\ominus(T)$ 和蒸气压 $p^*(T)$ ，常用温度的多项式方程来表达。标准摩尔定压热容，对于气体来说，标准状态为理想气体状态。气体的标准摩尔定压热容方程和蒸气压方程形式很多，可从有关文献中查得，现将几种常用方程的系数收录在数据库中。

上述性质已经收录在常用物质基本物性数据库 BaseData.dat 文件中，该文件有 217 种物质。每种物质作为一条记录，每条记录包含的内容有物质序号、分子式、物质名称及该物质的有关性质。附录中基本物性数据库的物质索引表，列出了

物质序号、分子式及物质名称。

基本物性数据库中记录的定义如下：

```
CDataBank = record
    ID: Integer;
    Formula: O12 ;
    Name, CName: O26 ;
    Mw, Tb, Tf, Tc ,Pc, Vc, Zc, W: Real ;
    Cp :Array03;
    Ant: CAnt;
    Pvap: CPvap;
    Lden, Hfl, Gfl, S0l, Hfg, Gfg, S0g ,Hcs, Hcl, Hcg, Hv: Real;
end;
```

定义说明中的 CAnt、CPvap，也是记录类型，分别用来存放安托因方程和其他蒸气压方程的类型、系数及其使用的温度范围。记录的定义如下：

```
CAnt = record
    A, B, C, Tmin, Tmax: Real;
end;
CPvap = record
    Equa: Integer;
    A, B, C, D: Real;
    Tmin, Tmax: O5 ;
end;
```

BaseData.dat是由上述定义的 CDataBank 记录所组成的类型文件。

为了从数据库中取出物质的有关性质编制了过程 GetDataBank 通过调用 GetDataBank过程，可从基本物性数据库读入物质的有关性质。

过程 GetDataBank 的功能参数表如下：

过 程 名 GetDataBank

功 能 从数据库中读入物质的有关性质。

入口参数 Index:Byte 物质序号。

 JP:BaseProperties 性质选择。

出口参数 AName:O26 物质名称。

 Mw:Real 相对分子质量。

 Tb:Real 正常沸点 ,K。

 Tf:Real,凝固点 K。

Tc:Real, 临界温度 ,K。

Pc:Real 临界压力 ,MPa。

Vc:Real 临界体积 , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Zc:Real 临界压缩因子。

W:Real 偏心因子。

Ld:Real 液体密度 , $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

Hfl:Real , 液态物质标准摩尔生成焓 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Gfl:Real , 液态物质标准摩尔生吉氏函数 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

S0l:Real, 液态物质标准摩尔熵 , $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Hfg:Real 气态物质标准摩尔生成焓 , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Gfg:Real 气态物质标准摩尔生吉氏函数 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

S0g:Real 气态物质标准摩尔熵 , $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Hcs:Real, 固态物质标准摩尔燃烧焓 , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Hcl:Real, 液态物质标准摩尔燃烧焓 , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Hcg:Real 气态物质标准摩尔燃烧焓 , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Hv:Real 物质的标准摩尔蒸发焓 , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Cp:Array03, 气态的标准摩尔定压热容方程系数 (a, b, c, d)。

热容方程为 $C_{p,m}^\ominus = a + bT + cT^2 + dT^3$,

热容 $C_{p,m}^\ominus$ 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 温度 T 单位为 K。

Ant:CAnt 安托因常数 $A, B, C, T_{\min}, T_{\max}$)。

安托因方程为 $\ln\{p^*\} = A - B/(C + T)$,

蒸气压 p^* 单位为 Pa, 温度 T 单位为 K。

Pvap:CPvap, 蒸气压方程的类型与系数 (Equa, $A, B, C, D, T_{\min}, T_{\max}$)。

根据方程类型 Equa 的取值 1,2,3) 蒸气压方程为

1: $\ln\{p^*\} = (1 - x)^{-1}(Ax + Bx^{1.5} + Cx^3 + Dx^6)$ 式中, $x = 1 - T/T_c$;

2 $\ln\{p^*\} = A + B/T + C\ln T + Dp^*/T^2$;

3 $\ln\{p^*\} = A - B/(C + T)$ 。

蒸气压 p^* 单位为 Pa, 温度 T 单位为 K。

表中性质选择参数 JP 被定义为集合变量, 集合类型是 BaseProperties。该集合中的元素列举了上述的所有性质, 定义如下:

BaseProperties = set of (bpMw, bpTb, bpTf, bpTc, bpPc, bpVc, bpZc, bpW, bpCp, bpAnt, bpPv, bpLd, bpHfl, bpGfl, bpS0l, bpHfg, bpGfg, bpS0g, bpHcs,

bpHcl, bpHcg, bpHv, bpAll) ;

通过选定集合变量 JP 为上述集合的某个子集时, 就选择了相应的性质, 可从数据库中取得所需要的性质。

表中出口参数 Cp 被定义为 Array03 类型变量 是个实数型的一维数组 序号为 0~3, 依次为气态的标准摩尔定压热容方程之系数 a 、 b 、 c 、 d 。

表中出口参数 Ant 被定义为 CAnt 类型记录, 记录的域 A,B,C,Tmin,Tmax 分别为安托因常数 A,B,C 及安托因方程使用的温度范围。

表中出口参数 Pvap 被定义为 CPvap 类型记录, 记录的域 Equa,A,B,C,D,Tmin,Tmax 分别为蒸气压方程类型, 蒸气压方程系数 A,B,C,D 及方程使用的温度范围。

例如要从数据库中取出丙烷的临界性质与偏心因子, 蒸气压方程及其系数, 具体做法如下:

从附录中查得物质的序号, 丙烷的序号为 155 即进口参数 Index 取值为 155 ;

②由要取的性质确定进口参数 JP 的值, 现要取的性质是临界性质与偏心因子 即进口参数 JP 的值设定为 :JP:=[bpTc, bpPc, bpVc, bpZc, bpW, bpPv];

调用过程 GetDataBank 来获得物质的性质 其语句为

```
GetDataBank(Index, JP, Aname,Mw, Tb, Tf, Tc, Pc, Vc, Zc, W, Ld,  
             Hfl, Gfl, S0l, Hfg,Gfg, S0g, Hcs, Hcl, Hcg, Hv,Cp Ant,  
             Pvap) ;
```

出口参数中 AName 为物质名称 ;

由出口参数 Tc, Pc, Vc, Zc, W 获得丙烷的临界性质与偏心因子。由出口参数 Pvap 获得蒸气压方程及其系数 其中 Pvap.Equa 为蒸气压方程的类型 ,Pvap.A、Pvap.B、Pvap.C、Pvap.D 为蒸气压方程系数。

除常用物质基本物性数据库外, 还收集了链烷烃物质的基本物性, 建立了数据库 Property.dat 该文件有 88 种链烷烃物质。每种物质作为一条记录, 每条记录包含物质序号、物质名称、物质代号及其性质。

链烷烃基本物性数据库中记录的定义如下:

```
CProperty = record  
  ID: Byte;  
  Name, CName: O26;  
  Symbol: O10;  
  Tb ,Tf, Vm, Tc, Pc, W, Hf, Gf, S0, Hv, St: Real;  
end;
```

Property.dat 是由上述定义的记录所组成的类型文件。

为了从数据库中取出物质的有关性质，编制了过程 GetProperty 通过调用 GetProperty 过程，可从链烷烃基本物性数据库读入物质的有关性质。

过程 GetProperty 的功能参数表如下：

过程名 GetProperty

功能 从数据库中读入烃类物质的有关性质。

入口参数 Index:Byte 物质序号。

JP:AlkaneProperties 性质选择。

出口参数 AName:O26 物质名称。

Tb:Real 正常沸点 ,K。

Tf:Real, 凝固点 ,K。

Vm:Real, 摩尔体积 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Tc:Real , 临界温度 K。

Pc:Real , 临界压力 MPa。

W:Real , 偏心因子。

Hf:Real 标准摩尔生成焓 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Gf:Real 标准摩尔生成吉氏函数 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

S0:Real 标准摩尔熵 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Hv:Real 标准摩尔蒸发焓 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

St:Real , 表面张力 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

表中性质选择参数 JP 被定义为集合变量，集合类型是 AlkaneProperties。该集合中的元素列举了上述所有的性质，定义如下：

AlkaneProperties = set of (apTb, apTf, apVm, apTc, apPc, apW, apHf, apGf, apS0, apHv, apSt, apAll) ;

通过选定集合变量 JP 为上述集合的某个子集，就选择了相应的性质，可从数据库中 得到所需要的性质。

1.1.2 基团加和法

气体的标准状态是理想气体状态，因此气体的标准热性质从微观上说，仅决定于分子的热运动，与分子间相互作用无关。液体和固体的热性质还应考虑分子间相互作用的贡献。分子的热运动和相互作用都决定于分子的结构。因此从理论上，人们很自然地将物质的标准热性质与分子的结构关联起来。下面介绍一些经验或半经验方法。

从物质的结构与性能的联系上看，化合物的某些性质具有加和性，例如分子的

摩尔容积、摩尔熵等；本书讨论的性质就具有这种加和性，即分子的这种性质是组成分子的某些结构因素 如原子、键、基团等 性质的总和。这样 我们可以通过少数几种物质的性质来确定若干结构因素参数，利用这些参数反过来推算各种由这些结构因素构成的化合物的性质。

1. Joback 方法

此法首先由 Lydersen 在 1955 年提出 随后由 Joback 进一步发展并臻于完善。对以下几种性质可以表示为：

$$T_c = T_b \left\{ 0.584 + 0.965 \sum_j n_j (\Delta T_c)_j - \left[\sum_j n_j (\Delta T_c)_j \right]^2 \right\}^{-1} \quad (1.1)$$

$$p_c = \left[0.113 + 0.0032 n_A - \sum_j n_j (\Delta p_c)_j \right]^{-2} \times 10^5 \quad (1.2)$$

$$V_c = 17.5 + \sum_j n_j (\Delta V_c)_j \quad (1.3)$$

$$T_b = 198 + \sum_j n_j (\Delta T_b)_j \quad (1.4)$$

$$T_f = 122 + \sum_j n_j (\Delta T_f)_j \quad (1.5)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (298K) = 68.29 + \sum_j n_j (\Delta H)_j \quad (1.6)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus (298K) = 53.88 + \sum_j n_j (\Delta G)_j \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} C_{p,m}^\ominus(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \\ &= \sum_j n_j (\Delta a)_j - 37.93 + \left[\sum_j n_j (\Delta b)_j + 0.210 \right] T \\ &\quad + \left[\sum_j n_j (\Delta c)_j - 3.91 \times 10^{-4} \right] T^2 + \left[\sum_j n_j (\Delta d)_j + 2.06 \times 10^{-7} \right] T^3 \end{aligned} \quad (1.8)$$

式中 n_j ——分子中含有 j 种基团的数目 n_A ——分子中原子的数目 $(\Delta X)_j$ 是对应性质的 j 种基团参数值。以上公式中 T_c 、 T_b 、 T_f 单位为 K； p_c 单位为 Pa； V_c 单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $C_{p,m}^\ominus$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

使用上述方法对 400 种化合物的临界温度进行预测，计算值与实验值的绝对误差为 4.8K 相对误差为 $\pm 0.8\%$ ；对 310 种化合物的临界体积进行预测，计算值与实验值的绝对误差为 $7.5 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 相对误差为 $\pm 2.3\%$ ；对 390 种化合物的临界压力进行预测，计算值与实验值的绝对误差为 $2.1 \times 10^5 \text{Pa}$ ，相对误差为 $\pm 5.2\%$ 。

Joback 基团加和法有 41 种基团。Joback 基团参数已经收录在数据库 Joback.dat 文件中 每种基团作为一条记录 每条记录包含基团、基团种类及基团参数。

Joback 基团数据库中记录的定义如下：

```

CJoback = record
  Name: O5 ;
  Kind, Sub : O8 ;
  Na: Byte;
  Mw, DTc, DPc, DVc, DTb, DTf, DHf, DGf: Real;
  DCp: Array03;
end;

```

Joback.dat 是由上述定义记录所组成的类型文件。

使用 Joback 基团加和法估算物质性质时，首先必须按 Joback 基团划分规定对物质进行基团拆分，得到基团的种数 M ，每种基团序号及其数目，然后就可按式 (1.1) ~ (1.8) 计算得到物质的有关性质。由此编写了过程 GetJoback，调用 GetJoback 过程，首先从数据库中读入 Joback 法的基团值，随后进行性质计算，最后得到物质的有关性质。

过程 GetJoback 的功能参数表如下：

过 程 名 GetJoback

功 能 从数据库中读入 Joback 法基团的值，计算有关性质。

入口参数 M : Byte 基团种数。

IKG: IArrayM2 基团的序号及数目。

GP: GroupProperties 性质选择。

出口参数 T_c : Real, 临界温度 /K。

P_c : Real, 临界压力 /Pa。

V_c : Real 临界体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

T_b : Real 正常沸点 /K。

T_f : Real, 凝固点 /K。

H_f : Real 标准摩尔生成焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

G_f : Real 标准摩尔生成吉氏函数, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

C_{p0} : Array03, 气态物质的标准摩尔定压热容方程系数。

表中入口参数 IKG 被定义为 IArrayM2 类型变量，是个整数型的二维数组，每一行对应一种基团；各行的第一列存放基团的序号，第二列存放对应基团的数目。换言之，入口参数 IKG 就是物质基团拆分的信息。

表中性质选择参数 GP 被定义为集合变量，集合类型是 GroupProperties。该集合中的元素列举了上述的所有性质，定义如下：

GroupProperties = set of (jpTc, jpPc, jpVc, jpTb, jpTf, jpHf, jpGf, jpHv, jpCp, jpAll) ;

通过选定集合变量 GP 为上述集合的某个子集时,就选择了相应的性质,可从数据库中得到所需要的基团信息并计算得到选定的性质。

如上所述 要用 Joback 基团加和法预测物质性质时,需要将物质拆分成基团,得到基团的种数 M、每种基团序号及其数目。为了方便,可对一些物质预先进行基团拆分,把拆分得到的基团信息建成数据文件,供需要时使用。如对 88 种链烷烃进行基团拆分后,将这些物质的 Joback 基团信息数据建成数据文件 Group.txt,这是个文本文件,每行对应一种物质,每行包含物质序号、物质中基团的种数 M、每种基团序号及其数目。为了从数据文件中取出物质的 Joback 基团信息,编写了过程 GetGroup 调用 GetGroup 过程 可从数据库读入烃类物质的 Joback 基团信息。

过程 GetGroup 的功能参数表如下:

过 程 名 GetGroup

功 能 从数据库中读入物质的 Joback 或 UNIFAC 基团信息。

入口参数 Index: Byte 物质序号。

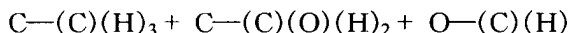
FileName:string 物质的 Joback 基团信息数据库文件名。

出口参数 M:Byte 基团种数。

IKG:IarrayM2 基团的序号及数目。

2. 本森方法

此法由本森 (S. W. Benson) 于 20 世纪 60 年代至 70 年代发展并臻于完善。该方法引入了基团加和性的概念。这种基团以配位数大于 2 的多价原子为中心,并考虑其中紧邻原子或基团而形成。例如乙醇,由下列基团构成:



上述基团以第一个原子为中心,“—”号后面括弧内的为紧邻原子。又如乙酸,由下列基团构成:



其中 CO 代表羰基 $\text{C}=\text{O}$ 。

本森及其同事由实验数据回归得到各种基团包括含氧、含氮、含卤素、含硫基团,以及杂环化合物和金属有机化合物的基团对 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $C_{p,m}^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 的贡献 其中 $C_{p,m}^\ominus$ 从 300K 至 1500K。本森等还引入了各种校正 如扭曲校正、顺反校正、环校正、光学异构校正等,使预测准确度大为提高。 $C_{p,m}^\ominus$ 的相对误差通常小于 1%, $\Delta_f H_m^\ominus$ 的平均误差约 $3.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 结构不过于复杂的物质,误差可小至 $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, $S_m^\ominus$ 的平均误差约 $3.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见,本森法已经达到相

当准确的程度。用本森法计算物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $C_{p,m}^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 的公式如下：

$$\Delta_f H_m^\ominus(298K) = \sum_j n_j(\Delta H)_j + \sum_i (\Delta H_c)_i \quad (1.9)$$

$$S_m^\ominus(298K) = \sum_j n_j(\Delta S)_j - R \ln \sigma + R \ln \eta + \sum_i (\Delta S_c)_i \quad (1.10)$$

$$C_{p,m}^\ominus(T) = \sum_j n_j[\Delta C_p(T)]_j + \sum_i (\Delta C_{p,c})_i \quad (1.11)$$

式中 n_j 是分子中含有 j 种基团的数目； σ 是分子的对称数； η 是分子的对映异构体数； $(\Delta X)_j$ 是对应性质的第 j 种基团的参数值。 $(\Delta X_c)_i$ 是 i 类型修正参数值（包括成环、顺、反式异构体修正、歪曲相互作用修正等）。以上公式中 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $S_m^\ominus$ 、 $C_{p,m}^\ominus$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 对称数

应用统计热力学原理计算熵的公式中含有 $R \ln \sigma$ 项，这是由于对称数为 σ 的分子，在转动中出现 σ 次相同的构型，故转动熵应扣除 $R \ln \sigma$ 。在估算熵的公式中都含有 $R \ln \sigma$ 项，其原因也在于此。

分子的对称数可由它绕对称轴转动时出现与原来分子相叠合的次数来确定。只要知道分子的立体构型，就能得出它的对称数。为了计算方便，可将对称数分成两部分：内对称数 $\sigma_{\text{内}}$ 和外对称数 $\sigma_{\text{外}}$ 。分子的对称数可由下式计算，

$$\sigma = \sigma_{\text{内}} \sigma_{\text{外}} \quad (1.12)$$

外对称数是分子整体绕对称轴旋转 2π 时，出现相同构型的次数。例如丙酮分子有 1 个二阶对称轴，整个分子绕此轴旋转 2π 时出现两次相同的构型，所以 $\sigma_{\text{外}} = 2$ 。若分子没有对称轴，则 $\sigma_{\text{外}} = 1$ 。若分子只有一个 n 阶对称轴，则 $\sigma_{\text{外}} = n$ 。若分子有一个 n_1 阶对称轴和一个 n_2 阶对称轴，则 $\sigma_{\text{外}} = n_1 \times n_2$ 。如果分子有三个或三个以上的对称轴，在计算 σ 时应注意其独立性，避免重复计算。

关于内对称数 $\sigma_{\text{内}}$ ，涉及分子的内旋转。以丙酮分子为例作简单介绍。丙酮分子中的甲基可以绕碳—碳单键旋转。当它转动 2π 时，这部分可出现三次相同的构型。碳—碳单键虽然不是整个分子的对称轴，但却是甲基的三阶对称轴。

若分子中某一部分内旋时有 n 阶对称轴，则这一部分的内对称数为 n 。如果分子几个不同部分都有对称轴，那么分子的内对称数 $\sigma_{\text{内}}$ 等于各部分的内对称数的乘积。

把对称轴分为内对称数和外对称数是为了计算方便，但计算时要避免重复。总之，计算对称数是比较困难的，只有知道了分子的立体结构才能进行。本森等人已计算了百余种物质的 σ 值。表 1-1 列出几种有机化合物的 $\sigma_{\text{内}}$ 、 $\sigma_{\text{外}}$ 和 σ 值。

表 1-1 几种物质的对称数

物质	$\sigma_{\text{外}}$	$\sigma_{\text{内}}$	σ	物质	$\sigma_{\text{外}}$	$\sigma_{\text{内}}$	σ
苯	6×2	1	12	甲醇	1	3	3
对甲酚	2	3	6	叔丁醇	1	3^4	81
甲烷	4	3	12	丙酮	2	3^2	18
1,3,5-三甲苯	2	3^4	162	乙酸	1	3	3
1,2,4-三甲苯	1	3^3	27	苯胺	2	1	2
环己烷	6	1	6	三甲胺	3	3^3	81

4. 对映异构体数

对映异构体是立体异构的一种。例如，手性分子与它的镜像互为对映异构体。如果分子有对映异构体，即分子的构象增多，微观状态数增加，使熵值增大。因此在计算熵的公式中要引进修正项 $+ R \ln \eta$ ， η 是分子的对映异构体数。

分子中含有手性碳原子（不对称碳原子），则这种化合物可能有对映异构体。当一个分子中含有 n 个不同的手性碳原子时，对映异构体的数目为 2^n 。如果分子中所含的手性碳原子有两个（或几个）所连接的原子或原子团完全一样，则对映异构体的数目小于 2^n 。无手性碳原子的化合物 $\eta = 1$ 。

分子的对称数和对映异构体数涉及分子的立体结构，详细了解可参考有关文献。

本森基团加和法涉及的物质种类有碳氢化合物，含氧化合物，含氮化合物，含卤素化合物，含硫化合物，有机金属化合物（包括含有机磷、有机硼的化合物），本森法基团包括 6 大类，25 个子类，总计有 485 个基团及各种校正值。本森法基团参数已经收录在数据库 Benson.dat 文件中，每种基团作为一条记录，每条记录包含基团、基团种类、基团参数及一些说明。

Benson 基团数据库中记录的定义如下：

CBenson = record

Name: O26;

Kind: Byte;

Sub: O2;

DHf, DS0: Real;

DCp: ArrayDCp;

TMemo, DMemo, EMemo, VMemo: O3;

end;

Benson.dat 是由上述定义的记录所组成的类型文件。

使用本森基团加和法估算物质性质时，首先必须按本森基团划分规定对物质进行基团拆分，得到基团的种数 M 、每种基团序号及其数目，然后可按式 (1.9) ~ (1.11) 计算得到物质的有关性质。由此编写了过程 GetBenson 调用 GetBenson 过程，首先从数据库中读入本森基团加和法的基团值，随后进行性质计算，最后得到所需物质的有关性质。

过程 GetBenson 的功能参数表如下：

过程名 GetBenson

功能 从数据库中读入本森法的基团的值，计算有关性质。

入口参数 M :Byte 基团种数。

IKG : larrayM2，基团的序号及数目。

GP : BensonProperties 性质选择。

出口参数 H_f : Real, 298K 时的标准摩尔生成焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$DS0$: Real, 298K 时的标准摩尔熵, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$Cp0$: ArrayDCp 气态的标准摩尔定压热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表中入口参数 IKG 是物质的本森基团拆分信息。

表中性质选择参数 GP 被定义为集合变量，集合类型是 BensonProperties，该集合中的元素列举了上述的所有性质，定义如下：

$BensonProperties = \text{set of } (bsH_f, bsS0, bsCp, bsAll)$ ；

通过选定集合变量 GP 为上述集合的某个子集时 就选择了相应的性质 可从数据库中得到所需要的基团信息并计算得到选定的性质。

表中出口参数 $Cp0$ 被定义为 ArrayDCp 类型变量 是实数型的一维数组 其元素依次存放 300K, 400K, 500K, 600K, 800K, 1000K, 1500K 时气态的标准摩尔定压热容。

如上所述，要用本森基团加和法预测物质性质时，需要将物质拆分成基团。同样 可对一些物质预先进行基团拆分 建成数据文件 供需要时使用。如对 88 种链烷烃进行基团拆分后，将这些物质的本森基团信息数据建成数据文件 BsGroup.txt 这是个文本文件 每行对应一种物质 每行包含物质序号、物质中基团的种数 M 、每种基团的序号及其数目。为了从数据文件中取出物质的本森基团信息 编写了过程 GetBsGroup 调用 GetBsGroup 过程，可从数据库中读入链烷烃的本森基团信息。

过程 GetBsGroup 的功能参数表如下：

过程名 GetBsGroup

功能 从数据库中读入物质的本森基团信息。

入口参数 Index::Byte 物质序号。

FileName:string, 物质的本森基团信息数据库文件名。

出口参数 M:Byte 基团种数。

IKG:larrayM2 基团的序号及数目。

Sigmaext:Word 外对称数 $\sigma_{\text{外}}$ 。

Sigmaint:Word 内对称数 $\sigma_{\text{内}}$ 。

Eta:Word 对映异构体数 η 。

由基团贡献法预测物质性质的主程序框图见图 1-1 由图可见 首先需要输入模型参数 Mo 如果 Mo取‘J’表示用 Joback 法 取‘B’表示用 Benson 法。随后输

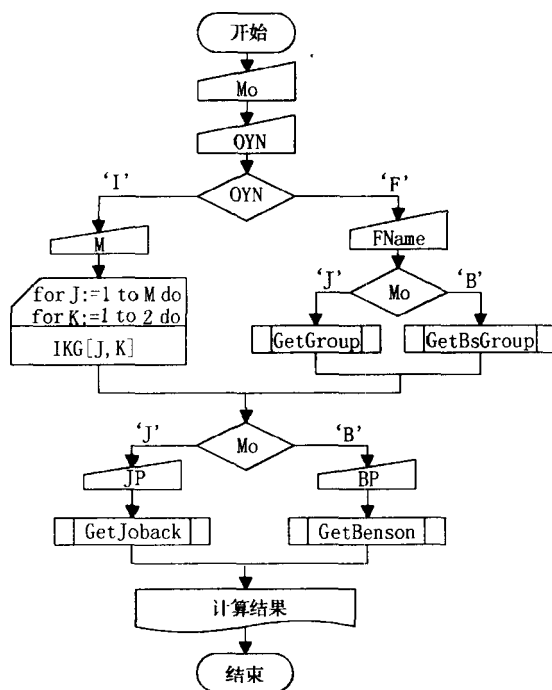


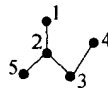
图 1-1 基团贡献法预测物质的性质

入控制参数 OYN 当 OYN 取 ‘I’ 表示需要由键盘输入数据，这时需要输入基团的种类数 M 及不同种类基团所对应的序号及其基团数目 IKG[M,2] 当 OYN 取 ‘F’ 表示由数据文件输入数据，这时需要输入数据文件名 FName 然后再调用对应的过程 GetGroup 或 GetBsGroup 从数据文件读入有关基团的序号及其基团数目。接着根据控制参数 Mo 的值不同分别输入需要计算的性质 JP 或 BP 最后调用对应的过程 GetJoback 或 GetBenson 从数据库读入有关基团的参数值，并计算得到所选

的性质，打印结果后程序结束。

1.1.3 拓扑方法

应用拓扑学预测化学性质的方法是建立在拓扑学和图论基础之上的一种方法。这种方法首先要对分子进行拓扑分析，通常先画一张图，图中将分子中的原子用点来表示，连接原子的键表示为直线段，线段的长度和角度都无关紧要。这种对分子进行拓扑分析的图称为化学图，图中氢原子通常被省略。例如异戊烷 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的化学图可以用右图表示 图中的数值表示碳原子的编号。



在图论中，表示原子的点叫顶点，而表示原子间键的线段称为边，它用这种抽象的方法来表达分子的结构。分子的化学图画出来后，就比较容易求出该图的某个指数，从而得到一个能表征该图的数值。拓扑方法依据的是这样一个假设：分子的结构能用数学方法精确刻画，而用数学方法确定的参数又能与实验中测得的性质存在相关关系。因此只需要选择一种给分子赋值的数学方法，然后把这些数值与已知的化学性质数据库建立相关关系就行了。

因此，人们为了解决一些实际问题，或为解释一些规律性，相继以拓扑矩阵为基础，建立了一系列反映分子结构的拓扑指数。下面介绍两种常用的拓扑矩阵。

1. 连接矩阵

连接矩阵 A 的元素 A_{ij} 是：

$$A_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{原子 } i \text{ 和 } j \text{ 形成键} \\ 0 & \text{没有键合} \end{cases}$$

例如异戊烷的连接矩阵为：

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

用连接矩阵来表示有机分子结构，可以预测一系列异构体的数目，并能反映分子的连接情况。

2. 距离矩阵

在图论中，任意两顶点间的距离就是从一顶点出发沿最短路径到另一个顶点时所穿越边的数目。可以用矩阵表示原子间距离的信息，这种矩阵称为距离矩

阵，可以根据分子的化学图建立距离矩阵。对于非环分子骨架的距离矩阵很直观，距离矩阵可以反映分子间作用力的大小。距离矩阵 D 的元素 D_{ij} 是：

$$D_{ij} = \text{顶点 } i, j \text{ 的距离}$$

例如异戊烷的距离矩阵可表示为：

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 2 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 3 \\ 2 & 1 & 2 & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

在讨论了分子结构和拓扑矩阵后，就可以定义一些指数来反映分子的拓扑性质，理想的拓扑指数应能反映分子骨架中原子的种类、数目及键的数目，不饱和键的位置及数目，环的大小及数目等方面的信息。将这些特征用数字表示 经过一定的运算，就可以建立代表分子拓扑信息的指数。

化学家们考虑的第一个拓扑指数就是化学图中的顶点数，对烃类物质即分子的碳原子数 n_C 。就直链分子来说，碳原子数是一个很合适的指数，但对支链分子就不那么合适了。

第一个能表征分子‘支链性’的拓扑指数是维纳指数。它是由布鲁克林学院的 H. 维纳在 1947 年提出的，是以图论的距离概念为基础的。分子的维纳指数等于该分子的所有原子对的图论距离值的总和。在距离矩阵中，以对角项为界，呈对称性，它的一边的元素之和即为维纳指数 W ：

$$W = \sum_{i>j} D_{ij} \quad (1.13)$$

维纳将距离矩阵中 $D_{ij} = 3$ 的原子对的数称为极性数 p 又称为三步数。例如异戊烷的维纳数 $W = 18, p = 2$ 。

3. 连接性指数

Randic 指数依据的是拓扑学上度的概念。任何顶点的度等于与它相连的其他顶点的个数。在计算 Randic 指数时需赋予每条边一个‘值’该值的大小取决于这条边所连起来的顶点的度。具体地说，一条边的值是它所连接的两顶点的度的积的平方根的倒数。一个分子的 Randic 指数等于此分子所有边的值之和。

Randic 在研究烷烃分子分支数目与物理性质的关系时发现，烷烃骨架中，每个碳原子分支的多少对分子的性质有很大影响。如果把分子中每个碳原子用相应的点价 δ 来表示 每一个 C—C 键可以用相应的 δ 值来表示。Randic 认为烷烃异构体分子中，构成键的碳原子点价不同，相应的键也不同。烷烃中的键可分为 10

种类型 如右图所示 图中的数值越大 说明构

成该键的原子相邻基团越多 分支也越多 从图

上可以看出, 从左到右, 分支越来越多。Radic

把每个键中两原子的点价相乘, 再取平方根的

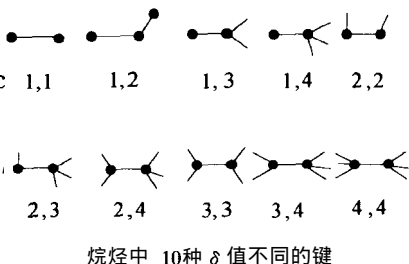
倒数作为“分支指数”把各键的分支指数相加,

即得连接指数 用来反映分子中分支的多少 并

同开链烷烃的多种物理性质相联系。一组异构

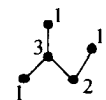
体中, 如果分支越多, 表示键的原子点价也越

大 相应的指数也越小。



分子连接性指数法假定：用来表示分子结构和若干性质间的定量关系所需的信息，表征于由非氢原子和键构成的隐氢式中。分子的性质和由隐氢式计算得到的连接性指数间存在某种函数关系，这是用分子连接性指数方法分析结构-性质关系的基础。

定义碳原子点价： $\delta = 4 - h_i$, h_i 表示与该原子成键的氢原子数。例如异戊烷的隐氢式如右图，骨架中原子附近的数字表示点价，用点价表示分子中的所有键： $(1,3)$, $(1,3)$, $(3,2)$, $(1,2)$ 。



分子连接性指数也用点价乘积平方根的倒数来表示。它是根据分子构型计算出来的常数，反映了分子的连接情况和分支的多少。分子连接性指数的计算项目可分为： 0 阶项 $^0\chi$ 、一阶项 $^1\chi$ 、二阶项 $^2\chi$ 、三阶项 $^3\chi$ 以及更高阶项 $^n\chi$ 。计算公式分别为：

$$^0\chi = \sum (\delta_i)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

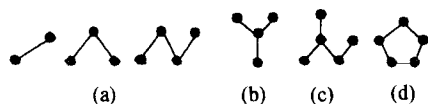
$$^1\chi = \sum (\delta_i \delta_j)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

$$^2\chi = \sum (\delta_i \delta_j \delta_k)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

$$^n\chi = \sum (\delta_i \delta_j \delta_k \cdots \delta_n)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.17)$$

式中 $i, j, k, \dots$ 表示分子中依次排列的各碳原子。

在计算 $^n\chi$ 值时 必须根据需把分子剖析成若干不同的子图 (碎片) 例如 可以把骨架解剖成包含一个键、二个键、三个键……的路径子图或其他类型的子图。一般来说，可以分解成如下类型的几种子图：



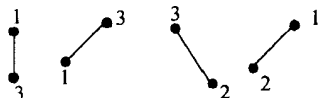
根据图论的知识，这些子图称为：(a)路径 (1,2,3 级), (b)簇 (3 级), (c)路径 /

簇(4级), (d)链(5级)。根据这些子图计算的指数, 可分别在 χ 右下角加 p、c、pc 或 ch 以示区别。

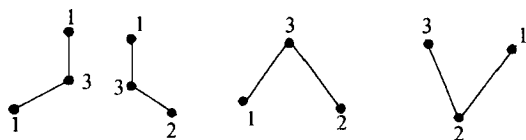
以异戊烷为例 隐氢式为:



如分解成一级路径子图, 即为:

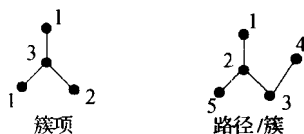


共有 4 个子图。如分解成二级路径子图, 即为:



也有 4 种 将这些子图的点价相乘 取平方根的倒数 再将各子图的指数值相加 就可得到分子连接性指数。

异戊烷还可分解成一个簇项和一个路径/簇项子图, 表示如下:



相应地根据这些项算得的分子连接性指数也称为簇项指数和路径/簇项指数 不难看出, 这两种子图项的阶数必须为 3 阶和 4 阶以上。

如果考虑子图的类型, 那么分子连接性指数的一般表示式为:

$${}^m\chi_t = \sum_{j=1}^{n_m} {}^mS_j = \sum_{j=1}^{n_m} \prod_{i=1}^{m+1} (\delta_i)_j^{-\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

式中 t 代表子图的种类 即“路径”、“簇”、“路径/簇”等, m 表示指数 χ 的阶, n_m 表示阶为 m 的 t 类型子图的数目, j 是子图序号, δ_i 表示原子的点价。

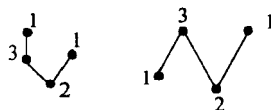
仍以异戊烷为例, 0 阶指数实际就是点价平方根倒数之和:

$${}^0\chi = \frac{1}{\sqrt{1}} + \frac{1}{\sqrt{1}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{1}} = 4.284$$

$$\text{一阶项为: } {}^1\chi = \frac{1}{\sqrt{1 \times 3}} + \frac{1}{\sqrt{1 \times 3}} + \frac{1}{\sqrt{2 \times 3}} + \frac{1}{\sqrt{1 \times 2}} = 2.270$$

$$\text{二阶项为: } {}^2\chi = \frac{1}{\sqrt{1 \times 3 \times 1}} + \frac{1}{\sqrt{1 \times 3 \times 2}} + \frac{1}{\sqrt{1 \times 3 \times 2}} + \frac{1}{\sqrt{1 \times 2 \times 3}} = 1.802$$

对于 3 阶项就有两种类型的子图, 路径和簇 必须用 p 和 c 区别。
异戊烷的 3 阶路径子图为:



簇项子图为:

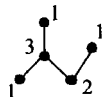


因此,

$${}^3\chi_p = \frac{1}{\sqrt{1 \times 3 \times 2 \times 1}} \times 2 = 0.816$$

$${}^3\chi_c = \frac{1}{\sqrt{1 \times 3 \times 1 \times 2}} = 0.408$$

异戊烷没有序长为 4 的路径项, 也无 ${}^4\chi_c$ 只有路径/簇项 其子图为:



$${}^4\chi_{pc} = \frac{1}{\sqrt{1 \times 1 \times 3 \times 2 \times 1}} = 0.408$$

Randic 指数存在下列问题: 含不饱和键的化合物不符合这一规律; 对含有杂原子的分子不能处理; 环状化合物不能处理, 因为键的数目比开链烃多 1。实际上 Randic 指数只能用于开链烷烃。对于分子中含有不饱和键或杂原子的情况, 如果还是用上面点价的概念计算 χ 项, 势必会忽略许多重要的因素, 使多种类型的化合物只要分子骨架相同就会得到相同的分子连接性指数, 因而失去了应具有的意义。有必要加以修正。

修正包括三个方面:

(1) 环状结构的影响

环状结构的键相对于开链烃多一, 所以对于环状结构必须减去一个键。例如环己烷 全部的 ${}^1\chi$ 键值为 3.00 从中减去 $\frac{1}{\sqrt{2 \times 2}}$, 即 0.5 校正后得到的 ${}^1\chi = 2.50$, 芳烃也可以同样处理 但计算 ${}^m\chi$ 项时不考虑饱和度。