

研究简报

原子配分参数、配分连接性指数及其应用

王 超 冯长君*

(徐州师范大学化学系, 徐州 221009)

关键词: 配分函数 原子配分参数 连接性指数 阳离子 S 区化合物 标准熵
构效关系

分类号: O642 O611.6

结构决定性质, 性质反映结构, 这是化学、生物学等学科的一条基本规律。因此, 分子的微观结构与性质之间存在着密切关系。物质的理化性质、生物活性等数据的获取, 迄今主要来自于实验。如能建立结构与性能之间的数量关系用以估算与预测分子的性质, 这无疑是一项十分有意义的工作。拓扑指数法以其计算简单、准确性高、应用范围广而在上述领域中发挥重要作用^[1~4]。拓扑指数是对分子结构进行的定量描述, 使分子之间的结构差异定量化。自 Wiener 提出第一个拓扑指数 (W)^[5]以来, 迄今已有 200 余种拓扑指数问世。其中一部分能够有效地估算与预测物质的理化性质及生物活性 (此即 QSPR/QSAR)^[6,7]。本文根据统计热力学的配分函数 (Q), 提出原子的配分参数 (f_i), 用于 70 种固态化合物中阳离子的标准熵 ($S_m^\ominus$)^[8], 相关系数为 0.999。由 f_i 建构分子的配分连接性指数 (${}^m H$)。对于 64 种碱金属、碱土金属的卤化物、氢化物、硫化物、硒化物及碲化物的标准熵, 用 ${}^m H$ 与其 $S_m^\ominus$ 拟合的 $r=0.985$, 按通常评价直线方程关联程度的标准^[10]属于优级相关。引入金属原子的主量子数 (n_M), 得到更为满意的回归结果。

1 原子配分参数及与阳离子熵的定量关系

物质的宏观性质归根结底是其微观粒子的内部结构及其运动的客观反映, 然而热力学却不能给出

这两者间的联系。随着物质的微观结构被逐渐认识, 人们总是欲从其微观结构来揭示宏观性质的本质, 这便促使统计热力学的诞生。它是从物质的微观结构出发, 用统计方法确定微观性质与宏观性质之间联系的科学^[11]。统计热力学是用配分函数 (Q) 来表示各种热力学性质。粒子的全配分函数 (Q) 可以分解为:

$$Q = Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_e \cdot Q_n = Q_t \cdot Q_N \quad (1)$$

式中: Q_t 、 Q_r 、 Q_v 、 Q_e 、 Q_n 及 Q_N 依次称为平动、转动、振动、电子、原子核配分函数及粒子的内配分函数。

文献^[12]认为单原子粒子的配分函数为:

$$Q = (g_0^\alpha e^\alpha) \cdot (g_0^\beta e^\beta) \cdot (tVm^{3/2}) = Q_N \cdot Q_t \quad (2)$$

其中: $\alpha = -\epsilon_0^\alpha / RT$, $\beta = -\epsilon_0^\beta / RT$, $t = (2\pi kT)^{3/2} / h^3$, V 为体系的体积, m 为粒子的质量。显然, 由同种原子组成的体系, 在恒温、恒压及所含原子数相同情况下, Q_N 及 Q_t 为定值。对于由不同种原子组成的不同体系, 虽然温度、压力及原子数均相同, 它们的 Q_t 即 $Q_{N,i}$, $Q_{t,i}$ 也是互不相同的。对于原子 i 的 $Q_{N,i}$, 笔者以 $K_i' (n_i - 1)^{0.5}$ 予以表征。基于原子 i 的主量子数 n_i 越大, 具有的质子、电子越多, ϵ_0^α 、 ϵ_0^β 越小, 相应的 $Q_{N,i}$, $Q_{t,i}$ 越大。由式 (2) 知:

$$Q_{t,i} = t \cdot V_i \cdot m_i^{3/2} = K_i'' \cdot m_i^{3/2} \quad (3)$$

众所周知, 原子质量 (m_i) 与相对原子质量 ($A_{r,i}$) 只相差一个比例常数 (一个 ^{12}C 原子质量的 $1/12$), 为便于计算, 本文令 $m_i^{3/2} = b_i A_{r,i}$ 。因此, 原子 i 的全配分函数 (Q_i) 为:

收稿日期: 2002-02-04。收修改稿日期: 2002-04-11。

江苏省“青蓝工程”资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: wangc@xznu.edu.cn

第一作者: 王 超, 男, 42 岁, 教授; 研究方向: 电化学及物质的构效学。

$$Q_i = Q_{N,i} \cdot Q_{L,i} = K_i' (n_i - 1)^{0.5} \cdot K_i'' \cdot m_i^{3/2} \\ = K_i (n_i - 1)^{0.5} \cdot A_{r,i} \quad (4)$$

K_i 为比例常数。为便于计算, 令 $K_i = 1$, 即将不同原子的此部分的差别并入到 n_i 及 $A_{r,i}$ 中。

固态化合物中阳离子均固定在一定的晶格结点上, 由其组成的属于定位体系^[11]。因此, 阳离子 i 的熵 (S_i) 与其配分函数 (Q_i) 的关系式为:

$$S_i = Nk \ln Q_i + NkT (\partial \ln Q_i / \partial T)_{V,N} \quad (5)$$

在恒温下, 上式第二项为零。将式 (4) 代入式 (5) 得恒温下固态化合物中阳离子 i 的 S_i 的计算公式:

$$S_i = Nk \ln [(n_i - 1)^{0.5} \cdot A_{r,i}] \quad (6)$$

由于 n_i 、 $A_{r,i}$ 反映原子的微观性质, 并令:

$$f_i = \lg [(n_i - 1)^{0.5} \cdot A_{r,i}] \quad (7)$$

称 f_i 为原子 i 的配分参数。例如固态化合物中银离子对应的基态银原子的 $n = 5$ 、 $A_r = 107.9$, 代入 (7) 式得:

$$f_{Ag} = \lg [(5 - 1)^{0.5} \times 107.9] = 2.3341$$

将文献^[8]中 70 种固态化合物中阳离子的标准摩尔熵 ($S_m^\ominus$) 及按式 (7) 计算的 f_i 列于表 1。用最小二乘法拟合 $S_m^\ominus$ 与 f_i 之间的直线方程为:

$$S_m^\ominus = -10.247 + 27.508 f_i \quad (8)$$

$$n' = 70, r = 0.996, F = 8933, s = 1.067$$

表 1 固态化合物中阳离子的标准熵 ($S_m^\ominus$) 与配分参数 (f_i) 的相关性

Table 1 Correlativity between $S_m^\ominus$ and f_i of Cation in Solid Compounds

cations	f_i	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		cations	f_i	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
		Exp.	Cal.			Exp.	Cal.
Ag	2.3341	53.6	53.50	Na	1.5121	31.4	30.88
Al	1.5816	33.5	32.60	Nb	2.2691	50.0	51.54
As	2.1132	47.9	46.95	Nd	2.5085	58.2	58.90
Au	2.6440	64.0	63.22	Ni	2.0071	43.9	43.93
B	1.0338	20.5	20.16	Os	2.6287	63.2	62.73
Ba	2.4872	57.3	58.23	Pb	2.6659	64.9	63.93
Be	0.9548	18.0	18.60	Pd	2.3280	53.1	53.32
Bi	2.6696	65.3	64.05	Pr	2.4984	57.7	58.58
C	1.0795	21.8	21.10	Pt	2.6397	63.6	63.09
Ca	1.8415	38.9	39.36	Ra	2.7432	66.1	66.46
Cd	2.3518	54.0	54.04	Rb	2.2328	49.8	50.46
Ce	2.4959	57.7	58.50	Re	2.6195	62.8	62.43
Co	2.0089	44.4	43.98	Rh	2.3134	52.3	52.88
Cr	1.9546	42.7	42.46	Ru	2.3058	52.3	52.65
Cs	2.4730	56.9	57.79	S	1.6566	35.6	34.50
Cu	2.0417	45.2	44.90	Sb	2.3867	55.2	55.11
Dy	2.5603	60.2	60.54	Sc	1.8914	40.6	40.71
Er	2.5730	60.7	60.94	Se	2.1360	48.5	47.61
Eu	2.5313	59.0	59.62	Si	1.5991	33.9	33.04
Fe	1.9856	43.5	43.32	Sm	2.5267	59.0	59.47
Ga	2.0819	46.9	46.05	Sn	2.3755	54.8	54.77
Gd	2.5462	59.8	60.09	Sr	2.2436	50.2	50.78
Ge	2.0996	47.3	46.56	Ta	2.6069	62.3	62.03
Hf	2.6011	61.9	61.84	Tb	2.5506	59.8	60.23
Hg	2.6518	64.4	63.48	Te	2.4069	56.1	55.73
Ho	2.5667	60.7	60.74	Th	2.7546	66.5	66.84
In	2.3610	54.4	54.32	Ti	1.9187	41.0	41.46
Ir	2.6332	63.6	62.88	Tl	2.6600	64.4	63.74
K	1.8307	38.5	39.07	U	2.7657	66.9	67.20
La	2.4922	57.7	58.39	V	1.9456	42.3	42.21
Li	0.8414	14.6	16.46	W	2.6141	62.8	62.26
Lu	2.5925	61.9	61.57	Y	2.2500	50.2	50.97
Mg	1.5363	31.8	31.47	Yb	2.5875	61.5	61.41
Mn	1.9784	43.1	43.12	Zn	2.0541	45.6	45.26
Mo	2.2830	51.5	51.96	Zr	2.2611	50.6	51.30

式中 n' 、 r 、 F 、 S 依次为样本数、相关系数、Fischer 检验值、估计标准误差。建立曲线方程使相关程度有所改善:

$$S_{\infty}^{\ominus} = 6.229 + 13.257 f_i^{1.5} \quad (9)$$

$$n' = 70, r = 0.999, F = 25252, s = 0.636$$

表 1 中的“Cal.”为式(9)给出的估算值,它与实验值非常吻合,小于实验误差。

19 世纪末,玻兹曼(Boltzman)根据前人假设提出著名的玻兹曼方程: $S = k \ln \Omega$ 。该式的重要意义在于将体系的宏观性质(S)与所含粒子的微观性质(Ω)联系起来,成为统计热力学的奠基定律之一。式中 Ω 为微观状态数,它与体系的熵为对数形式的函数关系。对于不同的固体化合物体系中所含阳离子数相同情况下,其 Ω 显然与基态原子的体积[可以用 $(n_i - 1)^{1/2}$ 近似表征]及所含的质子数、中子数、电子数(这三者可以用 $A_{r,i}$ 予以表征)正相关。即原子体积、相对原子质量越大,其微观状态数越多,相应的熵值越大。在原子配分参数 f_i 中已包含 n_i 及 $A_{r,i}$, 因此式(8)、(9)给出相关系数在 0.996 以上为显著相关。式(9)的削减误差比例(r^2)为 99.73%,说明该式揭示了影响阳离子熵的几乎全部因素,仅有不足 0.27% 属于尚未揭示的随机因素的影响。

2 配分连接性指数(${}^m H$)与 S 区元素化合物标准熵的相关性

以分子隐氢图的邻接矩阵为基础, Randic^[13]-Kier^[14]连接性指数(${}^m X^v$)的定义式为:

$${}^m X^v = \sum (\delta_i^v \cdot \delta_j^v \cdot \delta_k^v \cdot \dots)^{-0.5} \quad (10)$$

式中 δ_i^v 为原子 i 的点价。

本文以 f_i 代替 δ_i^v , 并对 ${}^m X^v$ 的计算公式修正,称为配分连接性指数,以“ ${}^m H$ ”表示:

$${}^m H = B^a \cdot \sum (f_i \cdot f_j \cdot f_k \cdot \dots), \quad (11)$$

$$m = 0, 1, 2, \dots$$

式中 B 为分子中原子的最大氧化数(绝对值),如 Na_2S 的 $B = 2$ 。 $a = -0.3(m + 1)$, m 为连接性指数的阶数。 ${}^m H$ 的 0 阶项、1 阶项为:

$${}^0 H = B^{-0.3} \sum f_i \quad (12)$$

$${}^1 H = B^{-0.6} \sum f_i \cdot f_j \quad (13)$$

式(12)中“ $\sum$ ”是对分子中所有原子求和,式(13)中“ $\sum$ ”是对分子中全部化学键求和。例如 BeI_2 分子的 ${}^0 H$ 、 ${}^1 H$ 为:

$${}^0 H = 2^{-0.3} \times [\lg 9.012 + 2 \times \lg(5 - 1)^{0.5} \times 126.9]$$

$$= 4.6817$$

$${}^1 H = 2^{-0.6} \times [2 \times (\lg 9.012 \times \lg 253.8)] = 3.0294$$

将文献^[9]中 64 种 S 区化合物的标准熵($S_{\infty}^{\ominus}$)及按式(12)、(13)计算的 ${}^0 H$ 、 ${}^1 H$ 列于表 2。用计算机拟合它们的直线方程为:

$$S_{\infty}^{\ominus} = -39.416 + 33.961 {}^0 H \quad (14)$$

$$n' = 64, r = 0.985, F = 2065, s = 5.649$$

$$S_{\infty}^{\ominus} = 24.022 + 19.237 {}^1 H \quad (15)$$

$$n' = 64, r = 0.932, F = 411, s = 11.982$$

按通常评价直线方程关联程度的标准^[10], ${}^0 H$ 、 ${}^1 H$ 与 $S_{\infty}^{\ominus}$ 的线性关系属良级以上。于式(14)中引入 S 区金属的基态原子的主量子数(n_M),使相关程度有所改善:

$$S_{\infty}^{\ominus} = -21.591 + 32.072 {}^0 H - 31.013 n_M^{-1} \quad (16)$$

$$n' = 64, r = 0.990, F = 1455, s = 4.741$$

按式(16)给出的估算值(Cal.)与相应的实验值基本吻合。

3 结果与讨论

3.1 配分参数 f_i 对原子、 ${}^m H$ 对无机分子都具有优异的结构选择性

各种原子的相对原子质量及主量子数并不完全相同,按式(4)计算的原子配分参数 f_i 互不相同。即 f_i 对 100 余种基态原子呈现唯一性表征。对于由基态原子形成的简单离子,只要在 f_i 计算公式中引入简单离子的氧化数,即可对所有的简单离子实现定量化。应当说明,本文中涉及的 70 种简单阳离子,是模糊它们的价态,将其氧化数均看作 1 处理。

不同无机分子中所含成键原子的种类与数目互不相同,故按式(12)、(13)计算的 ${}^0 H$ 、 ${}^1 H$ 也互不相同。可以说 ${}^0 H$ 、 ${}^1 H$ 对全部的无机分子的结构差异具有很强的区分能力,几乎实现唯一性表征。本文涉及的 64 种 S 区化合物,其 ${}^0 H$ 、 ${}^1 H$ 均未出现简并现象便是实证。

3.2 ${}^0 H$ 、 ${}^1 H$ 蕴含影响无机物标准熵的本质因素

熵与体系中粒子的运动状态有关,其中与状态有关的熵称为热熵,而与状态无关的熵称为构型熵。体系发生物理和化学变化时仅是热熵的改变,构型熵则不发生改变。在恒温恒压及不发生化学变化情况下,影响不同物质的标准熵的因素实质上是影响构型熵的因素。由于熵是体系微观状态数的函数,因此,体系中的粒子所含原子数及其原子中所含质

表 2 S 区化合物标准熵($S_m^\ominus$)的实验值与计算值Table 2 Experimental and Calculated Values of Standard Entropy ($S_m^\ominus$) for S Block Compounds

compounds	0H	1H	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		compounds	0H	1H	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
			Exp.	Cal.				Exp.	Cal.
LiF	2.1202	1.0760	35.66	30.90	CaBr ₂	4.9740	5.2026	133.89	130.18
NaF	2.7908	1.9335	51.21	52.41	SrBr ₂	5.3006	6.3387	143.51	140.66
KF	3.1095	2.3411	66.61	62.63	BaBr ₂	5.4984	7.0267	148.53	147.00
RbF	3.5116	2.8553	73.64	75.53	BeI ₂	4.6817	3.0294	120.50	122.36
CsF	3.7518	3.1624	88.28	83.23	MgI ₂	5.1540	4.8743	129.70	137.51
LiCl	2.5416	1.4305	59.30	49.59	CaI ₂	5.4018	5.8426	145.27	145.45
NaCl	3.2122	2.5707	72.13	71.09	SrI ₂	5.7285	7.1185	159.12	155.93
KCl	3.5309	3.1125	82.55	81.32	BaI ₂	5.9263	7.8911	165.14	162.28
RbCl	3.9330	3.7961	91.63	94.21	Li ₂ O	2.3449	1.3369	37.89	38.11
CsCl	4.1731	4.2044	101.18	101.91	Na ₂ O	3.4344	2.4024	75.06	73.05
LiBr	2.9825	1.8016	74.06	66.31	K ₂ O	3.9521	2.9088	94.14	89.66
NaBr	3.6532	3.2375	86.82	87.82	Rb ₂ O	4.6053	3.5477	114.64	110.60
KBr	3.9718	3.9198	95.94	98.04	Cs ₂ O	4.9955	3.9292	127.61	123.12
RbBr	4.3740	4.7808	108.78	110.94	BeO	1.7536	0.7585	14.14	19.14
CsBr	4.6141	5.2950	113.39	118.64	MgO	2.2259	1.2205	26.94	34.29
LiI	3.2459	2.0232	85.98	76.31	CaO	2.4738	1.4629	39.75	42.24
NaI	3.9165	3.6357	98.32	97.82	SrO	2.8004	1.7824	55.52	52.72
KI	4.2352	4.4020	106.48	108.04	BaO	2.9982	1.9759	70.42	59.06
RbI	4.6373	5.3689	117.99	120.93	Li ₂ S	2.7125	1.8393	60.67	55.07
CsI	4.8775	5.9463	125.52	128.64	Na ₂ S	3.8019	3.3052	79.50	90.01
BeF ₂	2.8529	1.6111	53.35	54.40	K ₂ S	4.3196	4.0018	112.97	106.61
MgF ₂	3.3252	2.5922	57.24	69.55	Rb ₂ S	4.9729	4.8808	133.05	127.56
CaF ₂	3.5731	3.1072	68.83	77.50	BeS	2.1211	1.0436	35.15	36.10
SrF ₂	3.8997	3.7857	82.13	87.97	MgS	2.5934	1.6791	50.33	51.25
BaF ₂	4.0975	4.1966	96.36	94.32	CaS	2.8413	2.0127	56.48	59.20
BeCl ₂	3.5374	2.1420	75.81	81.52	SrS	3.1680	2.4522	69.04	69.68
MgCl ₂	4.0097	3.4464	89.62	96.67	BaS	3.3658	2.7184	78.24	76.02
CaCl ₂	4.2576	4.1311	104.60	104.62	MgSe	2.9828	2.1650	62.76	66.32
SrCl ₂	4.5843	5.0332	114.85	115.10	CaSe	3.2307	2.5905	80.25	74.27
BaCl ₂	4.7821	5.5795	123.64	121.44	BaSe	3.7551	3.5049	90.79	91.09
BeBr ₂	4.2538	2.6976	106.27	107.08	CaTe	3.4507	2.9242	80.75	82.19
MgBr ₂	4.7261	4.3404	117.15	122.23	BaTe	3.9752	3.9495	99.58	99.70

子数、中子数越多, 它的构型熵即标准熵 (因热熵为定值) 越大。前已述及, 基于配分函数提出的原子配分参数 f_i 是由 n_i 及 $A_{r,i}$ 组合而成, 致使 f_i 与 70 种阳离子的 $S_m^\ominus$ 之间的相关系数高达 0.996, 非线性相关系数高达 0.999。表明 n_i 、 $A_{r,i}$ 确是影响其 $S_m^\ominus$ 的主要因素。

由 f_i 及在邻接矩阵基础上构建的配分连接性指数 0H 、 1H 中, 蕴含了组成原子的 n_i 及 $A_{r,i}$ 。而在 0H 、 1H 的计算公式中引入“ B^* ”项, 是因不同分子中成键原子的最大氧化数 (绝对值) 越大, 该原子的极化力越强 (故称 B^* 为极化指数), 所成键的键长越短, 而使整个分子的体积相对减小, 导致分子的熵值相对减小。即在 0H 、 1H 中蕴含影响分子熵值大小的 n_i 、 $A_{r,i}$ 、原子数、成键数 (体现在“ Σ ”之中) 及极化力

等因素, 因此 0H 、 1H 与 $S_m^\ominus$ 的相关性达到良级以上。根据拓扑指数理论, 0H 主要反映成键原子的个性特征, 1H 主要反映原子间的连接性质。 0H 与 1H 相比, 0H 与 $S_m^\ominus$ 的相关程度较高。这不仅证明熵具有加和性, 而且表明熵主要由成键原子的个性特征所决定。

对于 S 区化合物熵值, 其中金属离子的体积 (以其基态原子的主量子数近似表征) 对其也有一定影响; 离子的体积越大, 相应熵值越大。这与式 (16) 的相关程度的提高及 n_m^{-1} 前的系数小于零是一致的。根据式 (16) 给出的估算值与实验值的平均误差仅为 $3.669 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。本文的最大计算误差为 $12.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 小于文献^[9]的 $12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、Latimer^[15]的 $17.57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、

Yatsimirskii^[9]的 $51.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。顺言, 文献^[9]给出 Be^{2+} 离子的熵值为 $-15.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这与事实相背的。

综上所述, 本文基于配分函数提出原子配分参数 (f_i) 并建构配分连接性指数 (0H), 较为成功地应用于估算固态化合物中阳离子的标准熵及 S 区金属化合物标准熵。因此, 本文为建立新的拓扑指数并为预测无机物标准熵提供一种较为有效的方法。

参 考 文 献

- [1] FENG Chang-Jun (冯长君) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **1999**, **15**(5), 625.
- [2] WANG Lian-Shen (王连生) *Progress in Environmental Chemistry* (环境化学进展), Beijing: Chemical Industry Press, **1995**, p104.
- [3] FENG Chang-Jun (冯长君) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chin. J. Inorg. Chem.), **2000**, **16**(5), 715.
- [4] XU Lu (许 禄) *Stoichiometry Methods* (化学计量学方法), Beijing: Science Press, **1995**, p287.
- [5] Wiener H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, **69**(1), 17.
- [6] FENG Chang-Jun (冯长君), LI Ming-Jian (李鸣建), CHEN Yan (陈 艳) et al *Huaxue Xuebao* (Acta Chimica Sinica), **2001**, **59**(6), 853.
- [7] WANG Lian-Sheng, Han Shuo-Kui *Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1999**, p1 ~ 97.
- [8] XU Zhi-Hong (许志宏), WANG Lue-Shan (王乐珊) *Data Bank of Inorganic Thermochemistry* (无机热化学数据库), Beijing: Science Press, **1987**, p146.
- [9] HUANG Guo-Sheng (黄国生), XU Zhi-Hong (许志宏) *Jisuanji Yu Yingyong Huaxue* (Chinese J. of Computers and Applied Chemistry), **1987**, **4**(3), 201.
- [10] WU Qi-Xun (吴启勋), QI Zheng-Xing (祁正兴), PAN Guo-Qing (潘国庆) et al *Huaxue Tongbao* (Chemistry), **1999**, **61**(4), 44.
- [11] ZHU Chuan-Zheng (朱传征), XU Hai-Han (许海涵) *Physical Chemistry* (物理化学), Beijing: Science Press, **2000**, p264, 265, 274.
- [12] FU Xian-Cai (傅献彩), SHEN Wen-Xia (沈文霞), YAO Tian-Yang (姚天扬) *Physical Chemistry* (物理化学), Beijing: Higher Education Press, **1990**, p234.
- [13] Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, **97**(25), 6609.
- [14] Kier L. B., Hall H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic Press: New York, **1976**, p18
- [15] Latimer W. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, **73**(4), 1480.

Atomic Partition Parameter, Partition Connectivity Index and their Applications

WANG Chao FENG Chang-Jun*

(Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221009)

Based on the partition function in statistical thermodynamics, atomic partition parameter $f_i = \lg[(n_i - 1)^{0.5} \cdot A_{r,i}]$ is introduced in this paper. The f_i has demonstrated good unitarity for all the ground state atoms, and excellent correlativity with the standard entropies ($S_m^\ominus$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) of 70 cations in solid compounds: $S_m^\ominus = -10.247 + 27.508 f_i$, $r = 0.996$. A satisfactory curve equation is developed as follows: $S_m^\ominus = 6.229 + 13.257 f_i^{1.5}$, $r = 0.999$. On the basis of adjacency matrices and f_i , a novel partition connectivity index is developed for the study on the standard entropies of 64 S block compounds. The linear regression equation is set up by the least square method: $S_m^\ominus = -39.416 + 33.961 {}^0H$, $r = 0.985$. The binary linear equation among $S_m^\ominus$ and 0H , n_M (principal quantum number of the ground state atoms for S block) is drawn up: $S_m^\ominus = -21.591 + 32.072 {}^0H - 31.013 n_M^{-1}$, $R = 0.990$. The calculated values of $S_m^\ominus$ basically tally with the experiment values. f_i and 0H demonstrate that the method possesses the advantage of easy computation and clear physical significance.

Keywords: partition function atomic partition parameter connectivity index cation
S block compound standard entropy quantitative structure-property relationship (QSPR)