

基本有机合成过程原理

(第一册)

华东化工学院
基本有机合成教研组编

1960

目 录

第一章 绪 论

第一篇 热力学

- 第二章 均相系统的状态方程式
- 第三章 热力学性质及其变化
- 第四章 温度和压力对热力学性质的影响
- 第五章 化学过程
- 第六章 相平衡
- 第七章 化学平衡
- 第八章 流体流动过程
- 第九章 外场对热力学性质的影响
- 第十章 统计热力学
- 第十一章 物质的反应能力

第二篇 动力学

- 第十二章 基本反应的动力学理论
- 第十三章 有机化学的机理
- 第十四章 复杂反应系统的动力学分析
- 第十五章 链反应动力学
- 第十六章 溶液中反应的动力学问题
- 第十七章 流动系统
- 第十八章 非连续系统
- 第十九章 非均相(非催化)反应动力学
- 第二十章 催化反应动力学
- 第二十一章 外场对反应速度的影响
- 第二十二章 动力学方法评述及研究反应机理的方法

附 录

第一章

緒論

基本有机合成工业的主要任务，是从天然资源制造有机化学工业中最基本的原料，所以它是有机化学工业中最基础的工业部门。强大的基本有机合成工业是发展全部有机化学工业的必要条件，故它在国民经济上有极重要的意义。

从基本有机合成工业所应用的资源来看，它仍应立足于自然界中有丰富的蕴藏量，唯有这样，才能使基本有机合成工业有可能生产出足够数量的产品，为各种有机化学工业部门提供所需要的原料。从另一方面来看，基本有机合成工业中所用的原料，在某种程度上大多数是一些可以互接获得的原材料，亦就是原料本身不必经过复杂的化学加工程序，所以在某种程度上基本有机合成工业表征着人类利用天然资源的能力。

从物质的转变来看，基本有机合成工业要求完成下列过程：一种是从较简单的小分子合成具有适当分子大小的中间体，这种过程所采用的原料，主要是天然气，石油气，焦炉气，高炉气，电石（电石气）等，将其中的 CO ， H_2 及低级的烷和烯和饱和和烯加以转化或所需的中间体。另一种过程是将较复杂的分子分裂（转化）成具有适当分子大小的中间体，这种过程所采用的原料，主要是煤、煤焦油、石油和农业副产品等。

就所制得的产品（中间体）来看，主要是一系列具有特殊官能团的化合物，一类是一般有机工业所用的原料，例如醇，醛，酮，酸，酯，卤素衍生物等（其中亦有很大一部分作为工业溶剂）。另一类则是高分子工业中所用的单体及制备单体所需的原料，例如烯烃，二烯烃，二元酸，二元醇，二元胺，胺基酸等，从这些产品，就足以看出基本有机合成工业的重要性了。

为了使人类的物质财富达到最大限度的丰富，向共产主义社会过渡，就向基本有机合成工业提出了巨大的任务：怎样充分地最有效地利用自然界的资源；其中一方是怎样改革现有的工艺流程，强化设备应用新技术，另一方就是要求开辟更多的新的合成路线，创立新的反应，并将它们引用到工业上来。在“多快好省”地建设社会主义的总路线照耀的光辉下，在毛泽东思想的指导下，六十年代的中国工人阶级已经

在向这方面进军：与其他的工业部门一样，化学工业在以“四化”为中心的技术大革命中，已经创造了我国所独有的威力强大的化工新技术和新工艺，而且还在不断的发展，这些新工艺新技术的强大生命力，将大大提高人们利用自然资源的能力。

为了按照“多快好省”的原则，高速度地建设我国的基本有机合成工业，就向化学和化工理论提出了巨大的任务，要求我们能充分地掌握基本有机合成过程的原理，用它们来指导生产实际，这就是本课程的目的。

化学工业从原则上来看是由两类过程所组成的：即分离过程和反应过程，前者原则上是物质转移的过程，包括着原料的净化，产品的提纯等，很多化工过程都是为着达到这个目的，例如分馏，吸收，萃取，吸附，蒸发，结晶等；后一类过程即物质转变的过程，它仍是在各种不同类型的反应器中进行；不过我们不应该将这两种过程隔离来看，前一类过程主要是物质的机械运动，后一类过程主要是物质的化学运动，它们之间常是相互联系相互制约的，例如这一类在多相过程中表现得很突出，好象非均相反应，多相催化，化学吸附等。

怎样来找出上述两类过程进行的客观规律呢？这是摆在人们面前的重大课题，为了这些客观规律，我们就能掌握过程，控制过程，引导过程向有利于生产的方向发展。

上述两类过程进行的规律的研究，具体反映为下列三方面问题的研究。

1 过程中能量转变的问题：无论是化学过程，物理过程，都是研究物质的运动，能量是量度运动的指标，所以，过程中总是伴随着能量的转换和变化；例如工厂中流体输送时，伴随着机械能的变化；物质转变时，伴随着化学能的转变；反应产物的分馏，干燥，冷冻等过程中，伴随着热能的转换，总之能量转变问题的研究，在化工生产中有着极其重要的意义，合理的利用能量，是工业生产的一个重要经济指标；不仅如此，如果能量关系弄不清楚，甚至会使我们不能达成所需要的过程，例如对于一个放热反应，若其热效应不清楚，则反应过程放出的热量，将引起反应器的温度骤然上升，以致产品遭到破坏，更进一步，甚至引起爆炸带来巨大的危害。

2 过程进行的方向和限度的问题：毛主席教导我们：矛盾

是简单的运动形式的基础，更是复杂运动形式的基础。按照事物特定的内因和环境特定的外因，矛盾向特定的方向发展，就构成了事物发展的特定过程；了解事物发展的内因和外因就能预见过程的方向，这对化工生产有极大的意义；例如相变过程中物系有蒸发和凝结的两个对立面；多相催化中气体在催化剂上有吸附和介吸两个对立面，在怎样的条件下就能使过程按我们所希望的方向进行呢？又如烃类在热反应中可以脱氢也可以裂解，怎样的条件才能使我们获得所希望的产品呢？怎样才能使人参目前还不能达成的过程变为可能呢？例如将 CO_2 和 H_2O 合成食物；合成高级蛋白质等。这些都是过程的方向的问题。

另一个重要问题即过程进行的限度怎样？亦就是平衡的问题。了解在特定条件下，过程进行的限度有着重要的意义；应该注意到我们不是为平衡而研究平衡，而主要是为看量度不平衡而研究平衡；物系与平衡状态的距离的远近表示着促使物系变化的推动力。在介绍、萃取这些化工单元中，我们要求知道相平衡线，目的就是要了解相变化时的推动力，在化学变化中我们要求研究化学平衡常数，目的亦是要了解化学变化的推动力。

毛主席在矛盾论中教导我们“每一事物的发展过程中，存在着自始至终的矛盾运动”矛盾的诸方互其发展是不平衡的，有时候的平衡均力敌，然而这只是暂时的和相对的情形，基本的形态是不平衡。”所以平衡是相对的，是暂时的，随着条件的改变，原有的平衡就会破坏而趋向建立新的平衡；故过程进行的限度绝不是一成不变的，乃是随着条件而变化的，所以我们研究平衡的目的，更主要的在于研究平衡与外界条件的关系，研究怎样改变平衡，从而达到能对推动力的大小加以控制的目的。

3. 过程进行速度的问题

过程进行的速度，是工业生产中一个极其重要的关键，虽然有时候，过程进行的方向是正确的，它可能达到的限度亦很大，但若过程进行的速度很慢，则这一个过程在工业生产上可能变得毫无实际意义。速度的大小决定于两个因素，一个是过程的推动力，另一个是过程进行中所遭受到的阻力。很多物质从原则上来看完全是可以变成我们所希望的产物，例如 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 在常温常压条件下，系统本身是有着足够的推动力，使之变成 SO_3 的，那么为什么在工业上要采用那样多的复杂的设备来生产硫酸呢？主要是由

1-4

于过程的进行遭遇着很大阻力的缘故，因此构成了 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 系统的相对安定性，如果不克服或改变这种阻力，就不能使过程按工业生产所需的速度进行。反之乙炔在常温常压下是很容易分解成 C 和 H 的，但是这个过程的阻力很大，正是利用这种相对安定性，才使得我们在工业上有可能制造乙炔。

所以在研究过程速度问题时，主要是要研究过程阻力的本质以及改变过程阻力的方法。与此同时，当然也要研究计划过程进行速度的方法，指导设备的设计，使化工生产能以多快好省的方法高速度地进行。

前面所讨论的三个方面概括了化学和化工的主要理论问题，尤其是和工业生产有密切和直接关系的理论问题；前两个问题即能量转变和过程进行的方向与限度问题，在学科上主要是在化学热力学和化工热力学的范围内讨论；后一问题主要是在化学动力学和化工动力学的领域内讨论。本课程就是按照这样的分类来讨论基本有机合成过程中的理论问题的，第一篇是热力学，第二篇是动力学，当然它们二者不是孤立的，对于解决实际问题，必须将它们紧密的连繫和综合的考虑。

现在我们进一步来讨论基本有机合成工业中的理论问题，基本有机合成工业是处理有机物质及有机反应，有机反应有两个主要的特点：一点是作为原料的有机物质在天然条件下常具有相当大的相对稳定性，要使它们变化就必须采用很强烈的反应条件，反之，在反应条件下，有机化合物产品又具有相当大的不稳定性易于破坏；这就严格的要求人们采用恰如其份的反应条件，才能达成所要的过程；另一个特点，就是有机反应系统的复杂性，即整个过程常是系统中好些个反应的总和，令一系统可以向各种不同的方向转变，这就要求人们采用严格的条件，对反应的方向加以控制，为此就必须理论上详细的研究系统的结构和机制，增强反应条件对反应的选择性。

上述两个特点都是与有机化合物是碳链结构的化合物有关的，如前所述，在基本有机合成工业中反应的目的，是使小分子合成中型分子；或将大分子裂解成中型分子；由于天然条件下，小分子（CO, H_2 ，烯，炔等）的相对安定性，就要求吾人在合成过程中采用强烈的条件，例如高温，高压，催化等，这些技术的应用，就要求基本有机合成工程师，除了在化学理论上要有很高

的水平之外，还要求他们掌握这些技术的理论。另外一方面由于在催化条件下，反应系统中各种物质的活性一般都上增，因此就使得反应系统异常复杂，例如 $\text{CO} + \text{H}_2$ 系统，就可以变成各种各样的醇类，以及各种不含的烃类，为了制出特殊的产物，就必须对反应条件严格控制，这就要求基本有机合成工程师了介物质结构影响反应能力的原则。可以相合，对于由大分子裂介成中型分子的过程亦合样的要求。

其次我们来谈基本有机合成工业中的分离过程。本工业所用的原料一般来讲都是一些原始的天然资源或工业气体，（石油气、焦炉气、高炉气等）这些原料绝大多数都是复杂的混合物，一般来讲，在进行化学过程之前，必须将它们加以分离，即提纯原料，以减少化学反应的复杂性，在很多情况下，这些混合物都是混合物，例如石油气就是 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 及 H_2 的混合物，简单的物理或化学方法是不易将它们分离的，因此在基本有机合成工业中就必须采用一些较复杂的分离方法，例如深度冷冻、超吸附等。除了原料的分离问题之外，由于反应本身的复杂性，反应完毕后的产物亦常是一个复杂的混合物，欲将所需的产物提纯达到合理的规格，亦就出现了一系列分离的问题，所以在基本有机合成工业中反应物的后处理，常是一个很复杂的问题，在分离的时候尤其应该注意到产品的不安定性。

从上面简单的讨论，已可看出基本有机合成过程的复杂性，为了处理这样复杂的系统，基本有机合成工程师就必须对过程的理论问题有深刻的了介，以达到指导生产实际的目的；特别要注意到由于基本有机合成工业是有机化学工业的基础，有机化学工业各个部门的巨大需要，一般来讲，基本有机合成工业是具有比较巨大的生产规模，对于大规模的生产而言，反应产率，产品质量，生产速度的稍微出入，都会对生产经济带来重大的影响，这就对我们提出了更高的理论要求。

本课程的第一篇讨论过程的热力学问题，本篇是以研究过程中的能量转变，和过程进行的方向及限度，具体内容以讨论化工生产中的两个基础过程——相变过程及化学变化过程为中心，研究相变化及化学变化中的热量问题和平衡问题，而主要是讨论在系统。

因为基本有机合成主要是自小分子合成中型分子，所以

处理的系统主要是气相系统，故本篇首先讨论气体的状态方程式，一方面使学生了解基本有机合成中常见状态的属性，另一方面因为热力学的发展与气体的研究有极其密切的关系，所以首先介绍气体的状态方程，可以对以后的热力学学习带来很多好处。第三章“热力学性质及其变化”是在普通物理化学的基础上将热力学的基本定律、热力学方法及热力学计算原理加以概括。本章是热力学篇的重要部份，是以后各章的基础；在第四章中将讨论温度和压力对热力学性质的影响，因为温度和压力在工业上是两个直接用来控制过程的指标，为了研究温度的效应，本章着重说明热容的问题，另外一方面考虑到在基本有机合成工业中常采用高压，所以本章特别讨论在高压下的热力学性质及其变化的计算；以上各章主要是讨论物理变化；第五章则开始讨论化学过程，主要讨论在化学过程中热焓和熵、压力位三个热力学性质的变化，并研究温度、压力对化学过程的影响，最后从热力学的观点对物质的反应能力进行讨论；在第六章和第七章中分别讲述、相平衡和化学平衡问题，是本篇的重点内容，特别着重于实际系统中平衡问题的计算，为此在这两章中较详细地介绍速度和活度的概念及计算，与此同时，考虑到有机反应系统的复杂性，所以特别注重复杂系统中平衡问题的研究方法。以上六章是与基本有机合成化学有关的唯象热力学的理论基础。

考虑到基本有机合成产品大多数都是在流动系统中连续生产，所以第八章阐述流动过程的热力学问题，在其中讨论与流体流动有关的基础热力学理论，例如流体输送、节流过程等。第九章讨论外场对热力学性质的影响，科学的日益进步，已经为完成化学反应提供了很多新的利器，例如电场、超声波、辐射能电磁波等；在本章中将概括的指出在这些外场影响下热力学性质的计算方法，了解它们对系统的热力学影响，就能使我们更进一步掌握这些新的科学技术，使化学反应更好的为我们服务。第十章是统计热力学，本章是本篇的第三个重点，在本章中我们从统计力学的基础出发，研究系统的能量分布问题，再与热力学结合，阐述从物质结构数据计算热力学性质的方法，就比从量热数据进行计算更推进了一步，使我们能进一步了解了热力学性质的物理意义，了解宏观现象与微观状态间的关系；另外方面统计力学和统计热力学结果，对于第二篇化学动力学

的研究亦有很重要的關係，最后我们以第十一章为本篇的結束，即关于物質反應能力的討論，在本章中結合基本有機合成工業討論怎样从熱力學參數來決定物質的反應能力。

如所周知，物質反應能力的問題是化學理論中的一個最基本問題；熱力學方法尚只能解決問題的一部份，另外一部份並从動力學來討論，所以本課程的第二篇即動力學。如前所述動力學主要研究過程進行的速度，其關鍵問題即研究過程的阻力，所以本篇首先對化學反應系統的結構加以剖析——基本作用，基本反應反應系統——然後就在第十二章中闡述基本反應的動力學理論，在本章中重點地介紹反應的絕對速度理論，從量子力學和統計力學討論反應系統的微观結構及其綜合，由此導到對近代化學反應理論有重要作用的活性絡合物的概念，及計算反應速度常數的方法；考慮到有機合成反應的特點，在本章中並研究了壓力對反應速度常數的影響。第十三章是研究反應的机理，按質點的特點，將基本反應分成分子反應，離子反應，自由基反應三種類型，敘述它們各自的特點，並重點闡述不全基本反應間的動力學競爭，及怎样由基本反應間的競爭體現反應系統，第十四章進一步研究複雜反應系統的動力學處理方法，這對於基本有機合成工業有很重要的意義。鏈反應由於其對反應條件的敏感性，構成了複雜反應系統的一個特殊情況，而且在基本有機合成反應中經常遇見，所以在第十五章中專章討論，第十六章則為溶液中反應的動力學，考慮溶劑對反應所附加的複雜影響。自第十二章至第十六章都是以反應機制為中心研究化學動力學的重要問題，討論影響反應速度的內因和外因。第十七、十八兩章開始討論流動系統和半連續系統的動力學處理方法，按大部分基本有機合成產品的生產都是在流動系統中進行的（考慮到某些反應的特性亦有益於在半連續系統中進行的）所以這兩章對我們有很重要的意義；較早的動力學研究都是在封閉系統中進行的，現在我們來討論怎样從流動系統獲取動力學數據，建立動力學方程式，更看重地是闡述怎样從已有的動力學數據或方程式來進行流動系統的設計。以上各章都是研究均相反應的動力學問題。第十九章開始討論非均相反應的動力學，此際非均相的傳質問題對於反應速度常有重要的意義。第十章是研究催化反應的動力學，目前催化作用已經在基本有

机合成工业中佔有举足轻重的地位。本章主要研究气、固相的多相催化过程，首先对催化理论稍加介绍，（这方面的理论，将本的另一课程“催化化学”中详细研究），以后即重点地介绍催化反应的动力学处理，包括固定床和流化床的动力学处理。第十七章至第十九章可以看成一个个体系，主要是化工动力学方面的研究内容。本篇的最后两章，其中之一是介绍外场对反应速度的影响，这方面的理论在化学动力学及化工动力学的领域内已日益重要，利用了某些外场，例如电磁及辐射能，超声波，常常能使某些不易实现的反应实现，大大提高了人们对天然资源的利用能力，故应特别重视。第二十章即对动力学方法的评述，和对反应机理研究方法的介绍。

本章主要参考文献

毛泽东：矛盾论。（毛泽东选集，第二卷 765-805 页）

华东化工学院编：基本有机合成工艺学，第一章

Hinshwood: The Structure of physical Chemistry

第一篇 热力学

第二章

均相系统的状态方程式

第一节 纯气体的状态方程式

- (一) 理想气体的状态方程式
- (二) 范德华方程式
- (三) 蒂特里西方程式
- (四) 别尔切罗方程式
- (五) 乌尔方程式
- (六) 培太~勃里基曼方程式
- (七) 维里型方程式

第二节 $p-V-T$ 关系的一般化对应法

- (一) 压缩因数
- (二) 对应状态原理
- (三) 对应状态方程式
- (四) 压缩因数表
- (五) 压缩因数表的应用

第三节 气体混合物的状态方程式

- (一) 气体混合物的类型
- (二) 实在气体的 $p-V-T-N$ 关系
 - I 按分压和和性式和分体积和和性计算
 - II 将纯气体方程式中的常数进行组合
 - III 按对应状态原理计算——假临界参数法
 - IV 巴特立特方程式
 - V 克利切夫斯基及卡尔诺夫斯基方程式
- (三) 气体混合物状态方程式的比拟

第四节 液体的 $p-V-T$ 关系

- (一) 温度和压力对液体密度的影响之计算
- (二) 临界体积之计算

本章符号说明

在热力学的研究中，可将物质的性质分别分成两类

1. 可以直接测量的性质：如压力、容积、温度组成。

2. 所谓“热力学性质”，如能量、热函、熵、焓、压位、焓位等。这些性质一般而言是不能直接测量的。

第二类性质虽然不可直接测量，但是可以表成第一类性质，亦就是可量度性质的函数，因之亦可以间接求得，例如熵可表成温度和容积的函数，热函可以表成温度和压力的函数；这两类性质间的关系的研究乃是热力学内容的一个重要部分。因为整个热力学方法正是利用对物系第一类性质的量度，推知物系第二类性质的变化，藉助这些变量对物系的状态变化加以分析，并对过程的特点予以推论。关于这两类性质间的基础关系，将在第三章中讨论。在这种讨论之前首先有必要研究一下第一类性质、温度、压力、容积组成焓、熵及其相互关系；它们之间的定量关系，吾人常谓之状态方程式，这就是本章的内容，（除了 $p-v-T-N$ 关系谓之状态方程式外，还有所谓热力学状态方程式，例如（Ⅲ-60, 61）即是，

状态方程式除了是计算热力学性质的基础之外，今时亦是解决许多工业问题的必要依据，例如研究流体在管道中的流动，测量流量，研究气体的压缩，设计大型的贮藏器，都不可缺乏 $p-v-T$ 关系，由此就可知状态方程在理想与实用上的重要意义。

按物系的可压缩性，可将它们分为三类，即气、液、固三态，气态物系具有很大的可压缩性，而液体和固体一般都很小，所以本章重点讨论气体的 $p-v-T$ 关系，对于液体而言，则仅讨论其在高压下的 $p-v-T$ 关系。

本章仅讨论均相系，对于非均相系可参第六章“相平衡”

第一节 纯气体的状态方程式

对于单组分的均相系而言，按相律，自由度等于二，所以只要确定了两个变数后，气体的状态就全部肯定了。这亦就是说，对于特定种类的气体而言，有着唯一的温度—压力—容积关系式，在本节中将讨论一些重要的纯气体状态方程式。

一、理想气体状态方程式

归纳了波义耳和查理的实验结果，对于难凝结性气体在低压下得到下述状态方程式

$$PV = nRT \dots\dots\dots (II-1)$$

或
$$PV = \frac{m}{M} RT$$

式中， P 表压力， V 表容积， T 表绝对温度， m 表质量， M 表分子量， n 表克分子数， R 表通用气体常数。

如果假设气体分子间没有作用力，全时分子不占有容积。则有气体分子运动学说亦可导出式 (II-1)，对于这种假想的物系相对于实际系统而言吾人谓之理想气体，因之称式 (II-1) 为理想气体状态方程式。唯当压力无限减小时，物系的 $P-V-T$ 关系，才无限趋近于式 (II-1) 所示的关系，若将其强用于实际气体，则其误差决定于实际状态与理想状态的偏差。所以虽然上述关系式很简单，便于处理，在其应用时，都应审慎；对于下面一些情况而言，计算结果与实际结果误差不大。

1. 温度远高于气体的临界点，而压力不是很高的情况。在实际应用时，若温度比临界温度高二倍以上，压力达 10-20 atm，误差尚不很大。

2. 温度虽低于临界点，但压力很小；例如氢和气体，其温度虽低于临界温度，若压力小于 1 atm，则误差仍然很小。

在应用式 (II-1) 时应注意气体通用常数和其他各参数单位间的一致性，兹列表于下。

表 II - 1 气体通用常数

压 力	容 积	温 度	质 量	R 值
atm	cm ³	°K	克分子	82.06
atm	l	°K	"	0.08206
atm	ft ³	°R	磅分子	0.730
lb/in ²	ft ³	°R	"	10.73
lb/ft ²	ft ³	°R	"	1545
lb/m ²	m ³	°R	"	18510
atm	ft ³	°K	"	1.313
能 量		温 度	质 量	R 值
Cal		°K	克分子	1.987
Btu		°R	磅分子	1.987
Chu		°K	"	1.987

虽然，关系式(II-1)常常不能很好地表达真实情况，但理想气体的概念，对于热力学的发展都有极重要的意义；首先是它对气体物系的结枘提出了一个模型，以后一系列真实气体的研究都是在这个模型的基础上修正的结果(例如下述一系列的真实气体状态方程式)，其次理想气体状态方程式的简单数学关系，大大地有利于热力学关系的推导。按理想气体的概念，提出了很多有益于热力学计算的概念，例如逸度和活度等(参第六章第七章)，利用这些概念，就可以在很大的程度上简化真实系统的处理方法。第三，理想气体是表明压力趋近于零的一个极限；这个极限各系，对于热力学的研究亦发生了重大的作用。最后我们要说明一下，式(II-1)是理想气体的表现之一，但是要描写理想气体除了其在符合式(II-1)的P-V-T关系外，还有一个关系式即 $(\partial^2 u / \partial v^2)_T = 0$ ，即恒温条件下，内能不随容积而变化。

(二) 范德华方程式

在化学工业上经常遇见很多在高温高压下进行的 process 或在低温高压下进行的 process，尤其是基本有机合成工业，例如有 $\text{CO} + \text{H}_2$ 在高压条件下合成醇类，将高级烃在高温高压下裂化成低级烃，烃类在高压下氧化成含氧化合物；将石油气体在压力下于深度冷冻分离等。这些过程都是在高压下进行的，要求了

介这些过程的热力学，就必须了解在这些状态下的状态方程式，很显然以实际理想气体状态方程式 (II-1) 已经不能适用，必须建立符合于实际情况的真实气体方程，目前所提出的真实气体状态方程式已不下百余种，兹择其重要者，叙述于之。

首先是1871年范德华提出的方程式，他考虑到分子间的吸引力和分子体积，将理想气体模型加以修正得到下列方程式 (即 Van der Waals 方程)

对于一克分子气体而言

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

对于 n 克分子气体而言

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中， V 表克分子体积， V 表物质总体积； a ， b 是两个特性常数，谓之范德华常数，在附录表 (II-1) 中列出了某些物质的范德华数值，它们除了用于状态方程式中外，尚有很多重要的作用，例如常数 a 是与描述物质内压有重要关系的常数

范德华常数 a ， b 可由物质的临界数据求介之，因为若将式 (II-2) 在 $P-V$ 平面上点绘，得一系列的恒温曲线，则在临界点时将为一转折点，按一转折点将具有 $(\partial P / \partial V)_T = 0$ ， $(\partial^2 P / \partial V^2) = 0$ 的关系，代入临界数据，联立求解以二关系式，则得

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{II-3})$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

式中 T_c 与 P_c 分别表临界温度及临界压力，在附录表 (II-2) 中列举了某些物质的临界数据。

若所要求解的是 V ，则最好将式 (II-2) 进行下列转换，

$$PV = RT - \frac{a}{V} + bP + \frac{ab}{V^2}$$

与理想气体方程式相比，上式右侧第二、三、四项属于校正项，若压力不是很高，则 ab/V^2 可以忽略，令 a/V 可近似地用 aP/RT 代替，则得：

$$PV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P \quad (\text{II-4})$$

式(II-4)是一个很便于解析计算的公式, 故常被采用。

从理论上来看, 范德华公式的应用范围比理想气体公式大得多, 它一直可以从气态用到液态; 但实际上如压力过高, 它是存在着相当大的偏差的。

(三) 蒂特里西方程式

Dieterici 导出了另一个状态方程式

$$p = \frac{RT}{V-b'} e^{-a'/VRT} \quad (\text{II-5})$$

$$p = \frac{nRT}{V-nb'} e^{-na'/VRT}$$

a' 、 b' 表两个常数; 将它与范德华方程比较, 前者在临界点附近点有更大的正确性; 但因它具有指数方程的形式, 处理不便, 故其应用不及范德华方程广泛。

用与导出范德华常数同样的方法, 可以导出常数 a' 、 b' 与临界数据的关係, 即

$$a' = \frac{4}{e^2} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (\text{II-6})$$

$$b' = \frac{RT_c}{e^2 p_c}$$

e 表自然对数底, 由此可知范德华方和蒂特里西方程很相似, 二者的常数之数值亦相差不远即

$$a' = 1.283a$$

$$b' = 1.082b$$

(四) 别尔切罗方程式

在范德华方程式的基础上, Berthelot 认为其常数 a 将反比于温度, 导出下列方程式:

$$\frac{PV}{RT} = \left\{ 1 + \frac{9}{128} \frac{PT_c}{p_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right\} \quad (\text{II-7})$$

此式比范德华公式有更广泛的应用范围, 可以相当正确的用于中、高压区域, 而很多基本有机合成反应都是在这种压力范围内进行的, 故对于基本有机合成工业有重要的作用; 另外一方面它