

高压下的化学平衡和 反应速度

M. I. 郭尼克别尔格

(增订本)

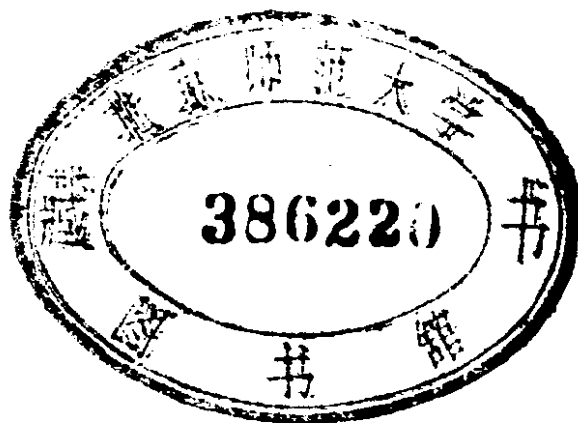
科学出版社

高压下的化学平衡和反应速度

(增订本)

M. I. 郭尼克别尔格 著

韦庆崑 刘若庄 傅孝愿 译



科学出版社

1966

М. Г. Гоникберг
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И СКОРОСТЬ
РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
Изд. АН СССР
1960

內 容 簡 介

本书是根据1960年增訂版譯出的,內容經過系統的改寫并作了很大的增刪。书中重点介紹了最近几年高压化学方面的主要研究成果,特別是在超高压下的研究成果。为了便于了解高压化学領域的全貌,本书对所研究問題的各种科学观点的現狀都进行了分析。此外,对于高压化学的发展远景也作了概括的介紹。

本书共分三篇:第一篇扼要叙述压力对于单相系統和多相系統化学平衡的影响,以及对于催化反应的影响。第二篇讲述高压下化学反应的动力学問題——单相气体反应,多相气体催化反应,液相和固相反应。第三篇根据前两篇所讲的压力对于化学反应的平衡和速度之影响的一般原理,研究了压力对于复杂反应产物組成的影响。

高压下的化学平衡和反应速度

(增訂本)

(苏联) М. Г. 郭尼克別尔格 著

韦庆崑 刘若庄 傅孝愿 譯

*

科学出版社出版

北京朝阳門內大街137号

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

上海新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1966年5月第一版

开本:850×1168 1/32

1966年5月第一次印刷

印張:8 1/4

印数:0001—2,700

字数:216,000

統一书号:13031·2286

本社书号:3465·13—4

定价:[科七]1.40元

序

自从本书第一版問世以来只不过才七年左右，但是在这段不长的時間內，無論在高压技术和設備方面或高压在科学研究及生产实践上的应用方面，都获得了极其重大的进展。

例如，現在已能同时获得 100,000 大气压以上的压力和約几千度的高温。特别是高压技术的发展使得工业用金剛石的制造問題得以解决。在实现及加速有位阻的反应方面开辟了光輝的远景，从而可使高聚物及其他宝貴产物的制造具有实际意义。

在过去这段时期內，为了揭示压力对于化学平衡、反应速度及复杂化学反应产物組成的影响的主要規律性，已經进行了很多的研究。这些研究中有不少是本文作者及其同事們在苏联科学院澤林斯基有机化学研究所完成的。闡明了上面指出的規律性，就能够有效地利用高压来研究許多化学反应的历程和过渡状态。

由于这个緣故，本书包括了最近几年的主要研究成果，篇幅也增加了很多。本书的价值在于，书中包含了所研究問題的所有各种科学观点的現狀的分析。上述情况，再加上高压及超高压化学的迅速发展，无疑会使本书对于广大的科学工作者及工程技术人員都是有用的。再者，本书闡述严格，而又沒有多余的数学运算，也将对讀者有所裨益。

Б. А. 卡贊斯基
А. М. 卢宾斯泰因

目 录

序.....	iii
引言.....	1

第一篇 高压下的化学平衡

第一章 理想气体混合物的化学平衡.....	6
第二章 真实气体混合物的化学平衡.....	10
1. 气体的压缩性.....	10
2. 气体混合物的压缩性. 高压下气体混合物的分层现象.....	13
3. 纯气体和气体混合物组份的逸度.....	18
4. 氨合成的平衡.....	25
5. 甲醇合成的平衡.....	30
6. 乙烯水化的平衡.....	33
7. 烃的烷基化作用的平衡.....	36
8. 芳香族烃加氢的平衡.....	38
9. 烷烃芳构化的平衡.....	39
第三章 液相及固相的化学平衡.....	41
1. 液体的活度.....	41
2. 液相反应平衡的几个例子.....	43
3. 离子平衡.....	45
4. 固相反应的平衡.....	49
第四章 气体-液体系统中的化学平衡	51
1. 压力下气体在液体中的溶解度.....	52
2. 压力下液体在气体中的溶解度.....	58
3. 自一氧化碳和水合成甲酸的平衡.....	60
4. 自苯及二氧化碳合成苯甲酸的平衡.....	63
5. 尿素合成的平衡.....	64
第五章 气体-固体系统及多相系统的化学平衡	66
1. 吸附平衡.....	66
2. 二氧化碳与碳相互作用的反应平衡.....	69
3. 氮-氮化铁 ϵ 相及氮化铁 γ' 相的化学平衡.....	70

4. 某些其他的气体-固体反应	71
5. 用汞自金属盐类及其络合物溶液中置换金属	72
6. 固体在液体及气体中的溶解度, 矿物的合成	73

第二篇 高压下的化学反应速度

第一章 一般原理. 单相气体反应速度	83
--------------------------	----

1. 速度常数与压力的关系	83
2. 碘化氢的分解	87
3. 四氯乙烯的热转化	88
4. 乙烯的聚合反应	91
5. 单分子气体反应的速度	93
6. 氮的氧化作用	95

第二章 气态多相催化反应速度	97
----------------------	----

1. 吸附和解吸速度	98
2. 氮的合成	100
3. 甲醇的合成	104
4. 环己烷的脱氢作用	105
5. 烃的异构化作用	106
6. 丙酸和己二酸的分解及合成	109
7. 压力对催化剂活度的影响	111

第三章 液相中的反应速度	115
--------------------	-----

A. 通过形成非溶剂化活化络合物进行的反应	115
-----------------------------	-----

1. 一般原理	115
2. 化学键的均裂反应	118
3. 二烯合成	120

B. 通过形成溶剂化活化络合物进行的反应	124
----------------------------	-----

1. 溶剂化效应对反应速度常数与压力之关系的影响	124
2. 門舒特金反应	128
3. 芳族亲核取代反应	135
4. 溶剂离解反应	136
5. 酯的形成	141
6. 离子-分子型同位素交换反应	141
7. 异构化反应	143
8. 某些其他离子反应	149

第四章 固相及气-液系统的反应速度	151
-------------------------	-----

1. 固相反应	151
---------------	-----

2. 气-液体反应.....	154
----------------	-----

第三篇 压力对于复杂化学反应的速度及产物组成的影响

第一章 复杂反应的平衡及反应速度与压力的关系. 一般

原理	158
----------	-----

第二章 聚合反应

1. 在 1000 大气压以上的压力下有机化合物聚合反应研究工作的评述.....	168
2. 高压在聚合反应中的作用	181

第三章 裂化反应及破坏加氢反应

1. 烷烃的热裂作用	198
2. 芳烃的单相分解加氢	203
3. 酚类及某些其他化合物的单相分解加氢	209
4. 煤的加氢	211

第四章 烃的氧化作用及烷基化作用. 以一氧化碳为基础

的合成	214
-----------	-----

1. 烃的氧化作用	214
2. 烃的烷基化作用	217
3. 以一氧化碳为基础的合成	221

极高压下化学研究的发展远景(代替结论)

金刚石及立方体氮化硼的合成.....	227
非金属转变为金属.....	231
原子电子层的改建.....	232

参考文献

内容索引

人名索引

引 言

俄罗斯杰出的物理化学家 Н. Н. 別凱托夫 (Бекетов) 的最初几次实验距今已整整一百年了, 他研究了在氢的不同压力下金属盐溶液与氢的相互反应. 在这些实验的基础上, Н. Н. 別凱托夫发现了并且首先用公式表述了质量作用定律.

目前高压技术在各种化学及与其相接近的工业部门(氨、甲醇及尿素的合成, 煤及石油重残渣油的加氢, 烯烃的水化, 很多的聚合过程, 某些金属的羰基物的制造, 石英的水热合成等)中得到了广泛的应用. 在工业中于几百大气压下实现生产过程已经成为普遍的现象. 因此, 也必须进行范围广泛的科学研究, 以便阐明高压下工业过程的主要热力学及动力学参数 (P - v - T 数据、化学平衡及相平衡、转移现象、压力对于反应速度及反应方向的影响等等).

最近的二十年內, 对于在几千大气压下的化学反应的研究获得了日益广泛的开展. 在苏联开展这种研究工作的伟大功绩应该归功于 Н. Д. 澤林斯基 (Зелинский), 他是在有机化学中应用如此高的压力进行科学研究工作的首倡者和领导者. 在 1939 年 Н. Д. 澤林斯基写道: “最后, 摆在我们面前的还有一个极重要的任务……这就是, 在有机化学领域中有催化剂或没有催化剂时在高压及超高压的条件下来实现化学反应的工作.”¹⁾

直到不久以前, 在化学实验中所用的极限压力还不超过 10,000—12,000 大气压. 在几万甚至几十万大气压及高温下进行研究, 仅在最近几年內才成为在技术上能够实现的. 这种研究工作现在还不多. 这种研究的最重大的科学及实际成果, 金刚石合成的实现, 乃是解决此问题的热力学和动力学分析方法的正确

¹⁾ Н. Д. 澤林斯基: 关于有机化学的若干问题. 苏联科学院通报, 1939 (6), 15.

性的最好証明。

*

*

*

物质参与化学相互作用的能力，首先并且主要地决定于参加反应分子的化学结构，但也决定于反应介质和反应条件，因为压力也是反应条件之一，所以自然可以期待在高压下分子反应能力的改变。

这些改变向着甚么方向呢？

现时对这问题还不能给予完全的和详尽的答复。但是由于研究了实验资料，我们可以做出许多定性的结论。此外，根据理论在许多情况下不仅可以定性地，并且在很大程度上可以定量地预知在很大压力范围内化学平衡和反应速度的改变。

直到不久以前都认为，只有在实现气相反应时应用高压才是有效的，因为这时可以导致反应物浓度的增加并保证在必要情况下化学平衡移向所希望的方面。这一期间的高压下研究工作的特征看来是研究液相及固相反应的工作占多数。

高压对于实现有位阻的反应是极其有效的，因而对有机化学具有重要意义。可以认为，根据过渡状态原理得到合理解释的、高压的这种特殊效应，很快就会获得应有的实际应用。

最近几年内，在高压下合成矿物以及制取已知化合物的具有宝贵实用性能的新变体方面，开展了有成效的研究工作。

已经从实验上发现了以前在理论上预言过的许多高压效应。例如，已经观察到由于压力增高而使液相化学反应从动力学区域转到扩散区域。已经得到了由于施加高压而使离子平衡移动的新数据：水在压力约 130,000 大气压及温度约 770°C 时的电导率，大约和 5N HCl 溶液在大气压力及室温下的电导率相同。类似的例子可以举出很多。

根据最近所得到的实验结果，已经有可能预见高压影响化学反应能力的某些新途径。下面我们简略地谈谈这个问题。

压力增加的直接结果是物质的密度增加。例如，在 12,000 大气压与室温时大多数的液体收缩约 25—30%。在 100,000 大气压

时某些元素(鈷、鉀等)的体积减少达 60% 之多。在极大压力时(几万大气压), 物质的密度大于它在绝对零度与大气压力时的密度, 这证明了有分子(原子)的变形。由于向原子間的斥力做功而得的物质內能的增加与此种变形相伴而生。物质在强力压缩下所获得的能量, 可以大到使其原子受到激发。已经从实验上证明: 在高压下气体的电离势降低和非金属呈现金属的电导性。显然, 这些变化必将影响到物质的化学反应能力。关于这个问题还没有从实验上进行研究。

有充分的根据可以预期, 压缩到几万或几十万大气压应该导致许多元素的原子电子层结构的改变, 即得到具有新的化学性质的元素。在这方面目前还只是刚刚开始。

这些以及某些其他效应, 显然都可以成为未来的超高压化学的基础。

本书也探讨了对于在化学中应用高压的问题的各种不同的科学观点。当然, 本书内不可能包括全部甚至于也不能包括大部分的高压下化学变化的研究。本书作者的任务在于尝试指出高压下化学过程的主要规律性, 从无机化学内并且主要地从有机化学内抽出一些个别的例子作为例证。必须指出, 在有机化学中高压已经开始用于个别的反应历程问题的研究。所以高压就成为一种方法, 用它能促进有机化学中布特列洛夫化学结构理论的进一步发展。

本书的第二个任务是指出高压下化学反应的那些现时尚未得到理论上解释的特点, 就是这些特点才能够刺激该方面研究工作的开展。

第一篇

高压下的化学平衡

計算平衡常数曾經是十九世紀末和二十世紀初热力学的主要問題。現在由于应用了热力学第三定律和分子統計計算法使得該問題的解决变得非常容易了。但是化学平衡的研究工作的进展，証明了在高压下平衡混合物的組成与按理想系統計算的不符。現時高压下化学反应的热力学的主要問題就是計算平衡混合物的組成，在实质上也就是状态方程式和溶液理論的問題。具体地解决这一問題是有很多种方式的。本书第一篇所讲的在頗大程度上也就是对它們的研究。

高压下化学平衡理論問題的討論，最好先从气相反应开始，然后再轉到关于液相和固相以及多相系統平衡的現有資料的討論。这是由于反应物质的聚集态可以預先决定应用何种方法計算在高压下的平衡濃度。因而为了解决这一問題必須知道在每一具体情况下，当平衡时在我們所研究的混合物中有哪些相同时存在。同时不可不考虑，当加压时物质聚集态和共存相性质的改变。而这种改变往往是极重要的。例如，大多数物质的熔点（凝固点）因压力之增加而升高。在 12,000 公斤/厘米² 的压力下三氯甲烷在 207.9°C 时熔化（而不是大气压时的 -63.5°C），苯胺在 165.3°C（而不是 -6.2°C）；在 4000 公斤/厘米² 的压力下苯在 96.6°C 时熔化（而不是 5.4°C），硝基苯在 87.6°C（而不是 5.6°C），三溴甲烷在 94.7°C（而不是 7.8°C）。压力从一大气压增加到 12,000 公斤/厘米² 使水銀的熔点从 -38.2°C 升高到 +21.9°C，但使鉍的熔点从 271.0°C 降低到 218.3°C。当压力从大气压升高到几千公斤/厘米² 时，乙烯和二氧化碳的气体混合物就轉变（当 0°C 时）为固体二氧化碳在液体乙烯中的溶液。

用以說明低壓下系統及其組份的行為和性質的近似定律，在
高壓時或者完全不適用，或者需要極重要的校正。例如，氣體在液
體內的溶解度便不能隨壓力的增加而無限地增加，而是經過一個
極大值，在這極大值以後開始下降；液體在氣體內的溶解度顯示出
與壓力具有極複雜的關係；固體物質當壓力升高時則發生許多多
晶型轉化。

隨著壓力的增加液體和氣體間的差別逐漸消失了。由於門捷
列夫所發現的液體-蒸氣曲線上臨界點的存在，使得在適當的壓力
和溫度下自液體連續轉變為氣體狀態可以實現。有些氣體溶液在
高壓時象液體系統一樣地分出層來。科學的發展証實了恩格斯的
話：“從前不變的對立，以及划然的不能超越的分界，逐漸地消滅
了。自從最後的‘永恒’氣體，能夠變成液體化以來，自從物體可以
變成一種不能分別液體與氣體的状态以後，凝集状态，喪失了它以
前的絕對性之最後殘余。”¹⁾

高壓下關於溶液的相平衡問題（氣-液平衡、溶液的臨界
現象和氣體的有限相互溶解度現象）在 И. Р. 克利切夫斯基
（Кричевский）^[1] 的專論中做了詳盡的探討，高壓下化學平衡的問
題在 М. Х. 卡拉別捷揚茨（Карпетьянц）^[2] 的化學熱力學教科書
上，以及 А. А. 符委堅斯基（Введенский）^[3] 的書上，都給予了極大
的注意。

¹⁾ 恩格斯，“反杜林論”，三聯書店，1950年，序言11頁（中譯本）。

第一章

理想气体混合物的化学平衡

关于高压下化学平衡问题的研究，最好从理想气体的混合物开始。理想气体这一概念表明了气体的假设状态，在这种状态下没有分子间的作用力，并且分子的体积与气体的总体积比起来是无限小。这些气体的性质可以准确地用门捷列夫-克萊普朗 (Менделеев-Clapeyron) 的状态方程式表示出来。此方程式对于真实气体只有在低压或相当高的温度时才能应用¹⁾。

理想气体的内能与压力无关。1克分子的理想气体在恒压时的热力学势 Z 可用方程式

$$Z = Z^0 + RT \ln P \quad (\text{I.1})$$

表示之，式中 Z^0 ——1克分子气体在同一温度及压力 P 等于1大气压时的 Z 的数值， R ——气体常数， T ——绝对温度。

为了研究理想气体混合物的化学平衡，人们应用了化学势的概念。热力学势 Z (以及自由能 F 、焓 H 和内能 U) 在其他自变数保持定值时对某组份克分子数 n_i 的偏导数，称为该组份的化学势。以 μ_i 表之

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)} \quad (\text{I.2})$$

各组份的化学势对于化学平衡的学说起着巨大的作用。它们决定化学变化时各组份的转变方向以及这种转变的限度。

相平衡的条件是任一组份在各相内的化学势完全相等。在总结化学平衡的条件时，必须将系统内各组份的化学势作综合的研

¹⁾ Ю. Н. 廖必宁 (Рябинин) [4,5] 及其同事们证实了，在几千大气压力和 3000—9000°K 时气体的压缩性服从理想气体定律。

究。这种研究可以得出結論——化学平衡的条件是等式

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (I.3)$$

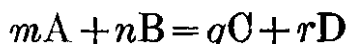
如果考虑到,当平衡时(恒温恒压时)系統内热力学势 Z 在該条件下必为一最小值,也就是 $dZ=0$,这个等式可以直接从式(I.2)导出。

在理想气体混合物的情况下,对每一組份的化学势可以写出一个与式(I.1)类似的方程式。所以,对于第 i 个組份

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (I.4)$$

式中 μ_i^0 ——組份 i 在同一温度及分压等于 1 大气压时的化学势;
 p_i ——分压力。

設理想气体的均匀混合物内发生化学反应



平衡条件可以用化学反应的方程式来代表,但須將該式内的化学符号用化学势来代替

$$m\mu_A + n\mu_B = q\mu_C + r\mu_D \quad (I.5)$$

由式(I.4)和(I.5)应得

$$\ln \frac{p_C^q \cdot p_D^r}{p_A^m \cdot p_B^n} = -\frac{1}{RT} (q\mu_C^0 + r\mu_D^0 - m\mu_A^0 - n\mu_B^0) \quad (I.6)$$

以符号代之

$$-\frac{1}{RT} (q\mu_C^0 + r\mu_D^0 - m\mu_A^0 - n\mu_B^0) = \ln K_p$$

式中 K_p ——平衡常数,与压力无关。于是

$$\ln \frac{p_C^q \cdot p_D^r}{p_A^m \cdot p_B^n} = \ln K_p$$

去掉对数,則得

$$\frac{p_C^q \cdot p_D^r}{p_A^m \cdot p_B^n} = K_p \quad (I.7)$$

平衡常数的值可以借反应生成物与起始物在該温度及分压力等于 1 大气压时的热力学势的差数求得之

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_p \quad (I.8)$$

理想气体混合物的特点是分压力和克分子体积的加和性。这可以写作

$$p_i = P N_i \quad (\text{I.9})$$

$$V = \sum v_i N_i \quad (\text{I.10})$$

式中 p_i ——气体混合物组份的分压力, v_i ——纯组份的克分子体积, P 和 V ——总压力和总体积, N_i ——混合物中组份的克分子分数。由方程式(I.10)得知在理想气体混合物中混合物组份的偏克分子体积等于在同一压力和温度下该纯组份的克分子体积。

我們知道,混合物的体积 V 在恒温、恒压和其他组份的克分子数保持定值时对該组份的克分子数的偏导数

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)} \quad (\text{I.11})$$

称为該组份的偏克分子体积。

合并方程式(I.7)和(I.9)得

$$K_p = P^{\Delta\nu} \left[\frac{N_C^q \cdot N_D^r}{N_A^m \cdot N_B^n} \right]_{\text{平衡}} = P^{\Delta\nu} K_N \quad (\text{I.12})$$

式中 $\Delta\nu = q + r - m - n$ (按照它的化学计算方程式进行反应时克分子数的改变)

$$K_N = \frac{N_C^q \cdot N_D^r}{N_A^m \cdot N_B^n}$$

求方程式(I.12)的对数并在恒温时对压力微分,由于考虑到 $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P} \right)_T = 0$, 得到

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta\nu}{P} \quad (\text{I.13})$$

但对理想气体 $\Delta\nu = \frac{P \Delta v}{RT}$. 因而

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT} \quad (\text{I.14})$$

式中 Δv ——反应时体积的改变。

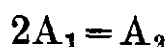
因此,当理想气体的混合物发生化学反应时平衡浓度随压力而改变。如果在克分子数减少的反应中($\Delta\nu$ 为负数),则随压力的

升高 K_N 的数值也增高，也就是反应生成物 (C 和 D) 的平衡浓度增加。这种现象具体表现在所谓勒-薩特利 (Le Chatelier) 原理上：假如系統处于平衡状态，当受到外力作用而引起該平衡的破坏时，必将使該系統轉入一种能使外部作用的效应消弱的状态。因而当增加压力于平衡系統时，在后者就发生导致該系統体积减少的过程。

因而理想气体的混合物是这样一种系統，在該系統內高压下化学平衡的变动决定于反应时以它的化学計算方程式为根据的克分子数的改变。

必須区别理想气体的混合物和理想的气体混合物的概念。只遵守体积加和性而不遵守分压加和性的真实气体的混合物称为理想的气体混合物。

为了按照平衡常数的值測定反应物质的轉化率(在該压力下)，必須組成一个适当的方程式，普通用選擇法来解它。組成这样方程式的方法是极簡單的。我們以气相的二聚反应



为例进行研究。

設 x 是 A_1 在平衡狀況下总压力等于 P 时的轉化率 (用克分子数/所取物质的克分子数表之)，則当平衡时物质 A_1 的克分子数与 $2(1-x)$ 成正比，而物质 A_2 的克分子数与 x 成正比。总克分子数与 $[2(1-x) + x]$ ，也就是与 $2-x$ 成正比。在这种情况下

$$K_p = \frac{p_{A_2}}{p_{A_1}^2}$$

式中 p_{A_1} 和 p_{A_2} 是平衡时物质 A_1 和 A_2 的分压力。由上述得

$$p_{A_1} = \frac{2(1-x)}{2-x} P; \quad p_{A_2} = \frac{x}{2-x} P$$

$$K_p = \frac{x(2-x)}{4P(1-x)^2}$$

在 B. B. 克罗勃夫 (Коробов) 和 A. B. 弗罗斯特 (Фрост)^[6] 的书上，对于按照某些类型化学反应的平衡常数的数值，計算反应物质平衡浓度的数值問題做了詳尽的研究。

第二章

真实气体混合物的化学平衡

当高压时真实气体系统内 K_p 值不再是平衡常数；它的数值既决定于压力，又决定于混合物的组成。这是因为真实气体和真实气体混合物在高压下不遵守理想气体定律的缘故。因而，为了解决在真实气体系统内关于压力对于化学平衡的影响的问题，就需要关于气体和气体混合物压缩性的数据。

1. 气体的压缩性

目前已经测定了在温度达 150—200°C 及压力达 1000—3000 大气压时许多气体的压缩性；也有一些个别的、在相当大的压力及温度范围内所做的测定。

用统计力学法导出的具有第二维里系数的方程式是理论上的真实气体基本状态的方程式

$$P = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{B}{v} \right) \quad (1.15)$$

式中 B ——第二维里系数，它的数值只决定于气体的性质和温度。

下面列出几种气体在 25°C 时第二维里系数的数值^[1]：

气体	H ₂	He	N ₂	O ₂	CO ₂	C ₂ H ₄
B , 厘米 ³ /克分子	14.8	11.8	-4.5	-20.6	-117	-140

在文献[7]上可以找到关于许多非极性有机化合物（特别是碳氢化物）以及极性化合物 [H₂O, NH₃, CH₃OH, CH₃CHO, (CH₃)₂CO 等] 蒸气的第二维里系数值的数据。带第二维里系数的方程式只有在较低压力时是正确的。

真实气体的状态方程式是很多的 [关于它们，可以参阅 M. II.