第21卷 第3期　　物 理 学 报　　Vol. 21, No. 3
1965年3月　　ACTA PHYSICA SINICA　　March, 1965

由实驗数據計算氫气的維里系数問題*

王竹溪　章立源
(北京大学物理系)

提　　要

我们对计算气体物态方程中维里系数的方法作了全面的探讨，提出了如何判定物态方程中项数的四个原则．这四个原则是：(1) 用 $\sum v^2$ 的大小的变化来判断项的数目应如何选取，其中 v 为 pV 的计算值减去其实验值．(2) 多项式要满足逐项在数值上减少的级数性质．(3) 多项式的末一项大小要与实验誤差大小相同．(4) 誤差 v 的正负号数目要大致相等．

我们建议在计算中要用 $A_0 + B_0 + C_0 + \cdots = 1$ 条件，但不要用 $A = RT$ 条件．此外还讨论了用压强展开和用密度展开的问题，级数展开式中省去奇数幂次项问题，维里系数的有效位数问题，若干实验数据的修正问题等．

我们根据上述原则和建议，重新计算了氫气的维里系数，结果与各原作者所得的有相当的不同．在同一温度用不同实验室的数据所得的维里系数比各原作者所得的要互相接近些，一般在两倍标准誤差內一致．

一、引　　言

如所周知，近代的温度标准是絕对热力学温标，而确定絕对热力学温标最精确的方法是借助于气体温度計．由实际气体温度計的讀数經过适当的改正以后，就可得到絕对热力学温标[1]．在改正的手續中需要利用气体的維里系数，因此維里系数的精确与否与温度的精确度有密切的关系．

此外，利用維里系数来研究分子間力是研究分子力的重要方法之一．显然，維里系数的精确与否对用这个方法研究分子力的結論是否可靠有决定性的影响．

气体物态方程的維里表达形式是卡末林、昂尼斯 (Kamerlingh、Onnes) 首先在 1901 年所采用的，这是气体物态方程的最精确的表达式，是一种級数形式：

$$pV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \cdots, \tag{1}$$

其中 p 为气体的压強，V 为体积，$\rho = 1/V$ 为密度，A 名为第一維里系数，B 名为第二維里系数，C 名为第三維里系数，D 名为第四維里系数．这些維里系数都与温度有关，第一維里系数与温度的关系为

$$A = RT, \tag{2}$$

其中 T 为絕对温度，R 为与气体性質有关的常数．其他各維里系数与温度的关系不能用簡单的函数形式表达，而只能用数据表达．不用說，这些維里系数自然也与气体的性質有关．

* 1964年2月20日收到．

在这种表达方式中通常用的压強单位是大气压，体积单位是阿馬伽（Amagat）单位，这是在一个大气压和冰点温度下气体的体积．用了这些单位之后，把(1)式应用到冰点和一个大气压的情形，用脚注“0”加于各維里系数以表明其冰点的数值，則有

$$1 = A_0 + B_0 + C_0 + D_0 + \cdots. \tag{3}$$

昂尼斯在应用公式(1)到密度范围很大的情形时，为了避免項数太多，而略去了除第二維里系数以外的各个奇次方項，取到 ρ^8 为止

$$pV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^4 + E\rho^6 + F\rho^8. \tag{4}$$

这种表达式只具有經驗公式的意义．

随后，霍耳本（Holborn）和奥托（Otto）采用压強展开式：

$$pV = A + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots, \tag{5}$$

其中 A, B', C', D' 等也名为維里系数，它們与(1)式中的維里系数之間有确定的关系，可以由一組維里系数求出另一組[1]，而两組中的第一維里系数 A 是一样的．把(5)式应用到冰点和一个大气压的情形，得到与(3)式相似的結果：

$$1 = A_0 + B'_0 + C'_0 + D'_0 + \cdots. \tag{6}$$

公式(1)或(5)中的各維里系数是由实驗測得的某一固定質量气体的压強和体积在各种温度下的数据，应用最小二乘法計算而得的．我們对迄今各种維里系数的計算进行了探討，发現在計算方法上有一些可以商討之处．我們認为有下面几个問題值得討論：

1. 公式(1)或(5)中究竟应当取多少項？

2. 在应用最小二乘法到冰点数据时是否应当用条件(3)？

3. 在过去的計算中大都采用了 $A = RT$ 这一关系(2)，因而使最小二乘法只用来确定 B, C 等維里系数，而第一維里系数 A 不用最小二乘法定．这样作是否妥当？

4. 还有一些次要的問題，如究竟用(1)式好，还是用(5)式好？用(4)式比用(1)式如何？等等．

所有这些問題在下面各节中将詳細討論．根据我們研究的結果，提出了一个我們認为比較可靠的計算方法．然后应用这个方法計算了氢气的維里系数，由各不同实驗室的数据所算得的維里系数比以前各实驗室分别算出的要互相接近得多．計算的結果見表5—7．

二、关于物态方程取多少項的問題

在实际計算維里系数时，我們不能把公式(1)或(5)作为一个无穷級数，而只能取有限几項．显然，項数的选择与实驗数据所包括的密度范围或压強范围有关．究竟应該采用什么原則来确定取多少項呢？这是我們应該首先解决的問題．

为了說明这个問題，我們把密切斯（Michels）的計算作一介紹．1941 年在計算氢气的維里系数中密切斯指出[2]：对同一密度范围的数据，取不同項数作計算，一次取三項，一次取四項，所求得的維里系数不同．他的計算結果表明，两次所得的第二維里系数相差有百分之几，有的超过三倍标准誤差；而第三維里系数的差别更大得多．我們把密切斯文中的一个表轉抄于此(表 1)以說明这个情况(原表中 D 写成 Z, ρ 写成 d)．

从表 1 看出，我們必須决定是用三項，还是用四項．

表 1

	$pV = A + B\rho + C\rho^2$			$pV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3$		
t℃	A	$B\times10^8$	$C\times10^6$	$B\times10^8$	$C\times10^6$	$D\times10^9$
0	0.99939	0.6109	0.8406	0.6015	1.834	−16.838
25	1.09086	0.6718	1.4348	0.6606	2.521	−20.206
50	1.18233	0.7492	1.6293	0.7308	2.606	−16.249
75	1.27379	0.8385	1.3426	0.8030	3.588	−40.836
100	1.36526	0.8962	1.9355	0.8841	2.619	−17.798
125	1.45673	0.9701	2.0030	0.9314	4.348	−43.290
150	1.54820	1.0423	2.3241	1.0010	4.337	−36.189

經过考虑,我們提出下列四条标准作为选择項数的依据:

1. 用 $\sum v^2$ 的大小的变化来判断,其中 v 为 pV 的計算值減去其实驗值,即 $v = (pV)_{\text{cal}} - (pV)_{\text{exp}}$.

伯吉 (Birge) 在 1947 年曾指出[3]:"在选择所用多項式的方次上,可以用下列規則:增加多項式的方次,直到 $\sum v^2$ 下降到差不多为一常数时为止."我們的大量計算工作表明,这一規則在处理維里系数的計算中是有效的.我們对密切斯的十五个关于氫气的实驗数据进行了計算,温度为 0℃,最高密度为 88.9052 阿馬伽单位(以后不再提单位).計算的結果如下:

(i) 对 $pV = A + B\rho$ 說,$\sum v^2 = 29.4 \times 10^{-7}$;

(ii) 对 $pV = A + B\rho + C\rho^2$ 說,$\sum v^2 = 2.14 \times 10^{-7}$;

(iii) 对 $pV = A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3$ 說,$\sum v^2 = 2.12 \times 10^{-7}$.

从这些数字显然看出,取三項是适当的,不需要取四項,因为从 (i) 到 (ii) 使 $\sum v^2$ 改进了約 13 倍,而从 (ii) 到 (iii) 則几乎沒有什么改进.

伯吉又指出[3]:"当然应該記得,当多項式的方次愈高从而待定系数愈多时,所得公式适应实驗数据的情况会更好些.但是,一般地說,每一个多加上去的方次都应該产生一个在 $\sum v^2$ 数值上很大比例的減少.如果不是这样,則添加这方次的項就沒有什么根据."我們作的大量計算完全符合伯吉所指出的这些規則.而且我們发現,当方次不适当地継續加多时,所得結果将使多項式不再具有在数值上逐項減少的級数性質,这一点在后面还要談到.

前人的計算并沒有都注意到上面所說的判断規則.例如在对霍耳本和奥托的氫气在 −150℃ 及 −183℃ 的数据进行計算时,以往都取了公式(5)形式的三項多項式.我們对这些数据重新进行了計算,应用上述判断規則,发現取三項是不够的.我們主要根据这一規則并考虑到以下将說的一些其他規則,取了四項.

2. 多項式要滿足逐項在数值上減少的級数性質

在理論上,多項式不可能是物态方程的完滿的形式,而只能是級数表达式的前几項,后面的各項是由于数值太小而被省略的.然而,对所保留的各項来說,还应該是具有級数的收斂性的,即每一項在数值上要比其前一項小,依次逐項小下去.事实上,我們的計算发現,当所取項数不恰当地过多并継續加多时,各項的大小就起着不規則的变化,最后会

破坏級数性質，而有后項反比其前一項大的現象出現．很明显，这时候所得的諸系数就不再是所要的維里系数了．

应該指出，那些十分明显的改变了級数性質的情况当然是容易看出的，問題是常常发生在不十分明显的情况，这里小心是很重要的．例如前面提到的密切斯[2]，在处理氩气实驗数据的前八个点中，用了四項表达式，又用了三項表达式．究竟应該用哪一个呢？作者在該文中沒有肯定，只是說，这两个表达式都可以在实驗誤差內适合实驗数据．我們对这些数据的前十五个点子（直到 $\rho = 88.9052$）計算的結果表明，根据前在 1）中所說的及下面在 3）及 4）中将說的規則，对这前十五个点来說取三項是适当的．在作了这分析后，自然得出結論：对前八个点（密度只到 31.2501）来說取四項是过多的，这四項的多項式实际上已开始离开級数性質，只不过尙不显著罢了．这一点在下面将有补充說明．

3. 多項式的末一項（最高方次項）大小要与实驗誤差大小相同

关于这一点，我們也以前述密切斯的数据为例加以說明．我們曾計算了第四維里系数 D，及 $D\rho^3$ 在这十五个实驗数据上的貢献，結果列于表 2．

表 2　$D\rho^3$ 的数值

$(D = 1.008 \times 10^{-9})$

号　数	ρ	$D\rho^3$	号　数	ρ	$D\rho^3$
1	9.1202	0.08×10^{-5}	9	32.4714	3.45×10^{-5}
2	11.2916	0.15×10^{-5}	10	35.8578	4.65×10^{-5}
3	14.0754	0.28×10^{-5}	11	39.5482	6.24×10^{-5}
4	17.6110	0.55×10^{-5}	12	48.3554	11.40×10^{-5}
5	21.7199	1.03×10^{-5}	13	58.8047	20.50×10^{-5}
6	26.5520	1.89×10^{-5}	14	72.2730	38.05×10^{-5}
7	26.8779	1.96×10^{-5}	15	88.9052	70.83×10^{-5}
8	31.2501	3.08×10^{-5}			

我們可以 2×10^{-4} 的大小为最大实驗誤差．由表 2 可以看出，在十五个实驗点子中的前十三个点，$D\rho^3$ 的貢献落在实驗誤差以內．因此，这样定出的 D 是完全不准的，不能認为是可靠的維里系数．

由此可見，$D\rho^3$ 这一項是不需要的．

同样的考慮也可应用于表 1 所列的密切斯的計算結果．我們发現在他所取的八个点子中，有超过半数点子的 $D\rho^3$ 的貢献落在实驗誤差之內．所以只从这点看，$D\rho^3$ 这一項已不应要．何况一个很有趣的事实是，密切斯用前八个点实驗数据（卽达于 $\rho = 31.2501$）所定的 $D = -16.838 \times 10^{-9}$，而我們用前十五个点所得的 $D = 1.008\times10^{-9}$，两者不仅在数值上差了十六倍，而且正負号都不同．这就更說明了由于密度范围还不够大而导致 D 的不可靠性．我們可以說，由于用前十五个点的密度范围較大，所定的 D 比密切斯用前八个点所定的要可靠些．从密切斯所定的 D 的数值大了十六倍看来，如此定出的含四項的表达式已經开始离开級数性質而朝着純多項式經驗公式方面变化了．

4. 誤差 v 的正負号数目要大致相等

仍以密切斯的 0℃ 数据为例．我們計算了他所取三項表达式对前八个点的誤差 v，也

計算了我們所求得的三項表达式对同样点的誤差,結果見表 3.

表 3 $v = (pV)_{cal} - (pV)_{exp}$

号 数	密切斯的 v	我們的 v
1	-9.86×10^{-5}	$+1.10\times10^{-5}$
2	-3.48×10^{-5}	-4.71×10^{-5}
3	-0.48×10^{-5}	-6.92×10^{-5}
4	-16.07×10^{-5}	$+9.76\times10^{-5}$
5	-13.47×10^{-5}	$+8.53\times10^{-5}$
6	-10.68×10^{-5}	$+7.50\times10^{-5}$
7	$+20.70\times10^{-5}$	-23.74×10^{-5}
8	-20.84×10^{-5}	$+19.56\times10^{-5}$

从表 3 看出,密切斯的 v 只有一个是正的,而我們的則有五个正的,三个負的. 在全部十五个点子中,用我們的表达式求出的誤差共有八个正的,七个負的. 就正負号出現的数目大致相等这一点說,我們的計算比密切斯的好多了.

根据前述的种种理由,我們認为密切斯 1941 年的計算是不妥当的. 因此我們重新作了計算,結果列在后面的表 5, 6, 7 中.

三、关于在 0°C 时应用条件(3)的問題

历来在处理 0°C 时的实驗数据时,人們都使用了条件(3)或(6). 由于处理的并不是无穷級数,而是由它的前几項組成的多項式,所以实际上用的条件是

$$A_0 + B_0 = 1, \quad A_0 + B_0 + C_0 = 1, \quad A_0 + B_0 + C_0 + D_0 = 1,$$

等等. 在处理 0°C 数据时,如果应用这一条件就可少去一个待定系数 A_0, 节省一些計算手續.

为了研究这个問題,我們对霍耳本和奥托的 0°C 氫气 p-V-T 数据[4]进行了两种不同的計算,一种用条件(6),一种不用;采用的表达式是(5),取三項. [注意与表达式(5)相应的是条件(6).]若不用条件(6),結果为

$$A_0 = 0.99957 \pm 0.00022, \quad B_0' = (6.109 \pm 0.085) \times 10^{-4},$$
$$C_0' = (3.01 \pm 0.70) \times 10^{-7}.$$

在用了条件(6)后得

$$A_0 = 0.99938 \pm 0.00013, \quad B_0' = (6.181 \pm 0.024) \times 10^{-4},$$
$$C_0' = (2.45 \pm 0.29) \times 10^{-7}.$$

我們又对密切斯 0°C 氫气 p-V-T 数据进行了两种不同的計算,一种用条件(3),一种不用;采用的表达式是(1),取三項. 若不用条件(3),結果为

$$A_0 = 0.99950 \pm 0.00012, \quad B_0 = (6.090 \pm 0.062) \times 10^{-4},$$
$$C_0 = (8.04 \pm 0.65) \times 10^{-7}.$$

在用了条件(3)后得

$$A_0 = 0.99939 \pm 0.00013, \quad B_0 = (6.144 \pm 0.024) \times 10^{-4},$$
$$C_0 = (7.53 \pm 0.36) \times 10^{-7}.$$

这些数字表明，用不用条件(3)或(6)对所求的維里系数的数值是有影响的，数值的差别可到一倍标准誤差以上，不算太小.

在用了条件(3)或(6)后，A_0 是經由公式 $A_0 = 1 - B_0 - C_0$ 或 $A_0 = 1 - B_0' - C_0'$ 計算而来的，它的标准誤差也应当由这一关系，从 B_0 和 C_0 的标准誤差計算而来. 但是这两个公式并不是严格的，而是由无穷級数(3)或(6)略去后面的各項而得到的. 因此，这两个公式中的"1"字不能是絕对准确的数字，而应該被了解为在实驗誤差范围內接近于 1 的一个有着誤差的数字，这誤差的大小就是 pV 的实驗誤差大小，即 10^{-4} 的数量級. 由此可見，在用了条件(3)或(6)之后，由于 B_0 的誤差要小两个数量級，A_0 的誤差应当主要由 pV 的实驗誤差来确定，这样就与不用条件(3)或(6)所算出的誤差在数量級上相同.

事实上，在不用条件(3)时，計算出来的維里系数也应当在实驗誤差范围內滿足这个条件. 例如前引的处理霍耳本 0℃ 数据的結果有

$$A_0 + B_0' + C_0' = 1.00018.$$

又如处理密切斯 0℃ 数据的結果有

$$A_0 + B_0 + C_0 = 1.00011.$$

現在回到前面的問題，究竟应該不应該使用条件(3)？使用这个条件的好处是減少了一个待定系数，因而使計算量減少. 虽然在使用条件(3)后，少了一个平差的調节参量，但是我們的計算表明，所得的第二、第三維里系数的誤差还有所減少，所以少一个平差参量并沒有引起精确性的降低. 由此我們得出結論，应当使用条件(3)，因为減少計算量是很重要的.

四、关于采用条件(2)的問題

这个問題是与在 0℃ 时使用条件(3)对应的. 在其他温度用公式 $A = RT = A_0T/T_0$ 把在該温度的第一維里系数首先定出来，然后再用最小二乘法求第二、第三諸維里系数. 在历来的这类計算中，絕大多数都是按照这一方法作的[1)].

由于 T 的数值不够准确，使得应用条件(2)所定的維里系数不可靠. 为了进一步研究这个問題，我們对氩气的霍耳本数据及密切斯数据进行了計算，将直接用最小二乘法得出的 A 与用条件(2)得出的作一个比較，列在表 4 中.

从表 4 中看出，两种算法所得的第一維里系数相差是相当大的. 显然这种相差很大的原因之一是 T 的数值不准确. 表中的 A_0 是用了条件(3)或(6)所計算出的值. 值得注意的是在 150°，−50° 和 −183° 两种算法的差别很大. 由于国际温标与絕对热力学温标的差别在高于 150℃ 或者低于 −50℃ 的范围內相当大[5]，在这个高温或低温范围內使用条件(2)是不可靠的. 华累[6]也曾經注意到这个問題.

事实上，絕对温度的确定要依賴于維里系数，所以使維里系数能独立于絕对温度而事先确定，对于确定絕对温度是有益的. 同时，这样作也可以使所确定的維里系数不受以后絕对温度数值改变的影响. 此外，条件(2)使得不同温度的 A 都受 A_0 的影响，这也給 A 增加了不确定的因素. 当然，在用了条件(2)以后，可以使应用最小二乘法的計算工作量減

1) 值得指出，以往的一些作者用 $A = A_0T/T_0$ 计算 A 时，曾经用了各种不同的 T_0 数值，如 273.09，273.19，273.16，273.15 等. 这种不确定的情况是受了当时实驗条件的限制所致，現在应该取 $T_0 = 273.15$.

表 4 用与不用条件(2)的比较

($\Delta = RT - A$)

霍耳本数据				密切斯数据			
t℃	A	RT	$\Delta\times10^5$	t℃	A	RT	$\Delta\times10^5$
−183	0.33296	0.32983	−313	0	0.99939	0.99939	0
−150	0.45057	0.45057	0	25	1.09072	1.09086	14
−100		0.63351		50	1.18206	1.18233	27
−50	0.81578	0.81644	66	75	1.27367	1.27380	13
0	0.99938	0.99938	0	100	1.36498	1.36527	29
50	1.18253	1.18232	−21	125	1.45628	1.45673	45
100	1.36569	1.36525	−44	150	1.54762	1.54820	58
200	1.73091	1.73112	21				

少一些,但是减少得有限. 所以我們建議不使用条件(2).

五、若干其他問題

除了上面所討論的問題外,还有四个問題要在这一节討論,这就是: 关于物态方程表达式用 ρ 展开和用 p 展开的問題,关于表达式中省去几个奇数冪次項問題,关于維里系数的有效位数問題,关于霍耳本数据修正問題.

1. 关于物态方程表达式用 ρ 展开和用 p 展开的問題

原則上这两种展开都是正确的, 并且可以从一个公式的維里系数换算出另一公式的維里系数[1,6]. 从計算工作的省力来看, 在低温时以用 p 展开为宜, 因为这时 p 的数值比相应的 ρ 的数值小,用 p 展开收斂較快,故所取項数会少些, 从而有可能減輕最小二乘法的計算工作. 类似的理由指出在高温时以用 ρ 展开較佳. 至于中間温度范围 (如 −100° 到 +100℃ 之間), 則两者差不多. 假如我們要求一个統一的公式,同时适用于高温和低温,那末从統計物理的理論来考虑,以用 ρ 展开为宜.

2. 关于表达式中省去几个奇数冪次項問題

原則上,在压強或密度不是特别大时,物态方程的最精确的表达式是級数形式, 一般沒有缺少的項. 但是在昂尼斯和霍耳本等人的工作中, 他們为了使表达式的項数不要过多,而同时能尽量准确地表达在最大实际压強或密度范围內的观測数据,省去了一些奇数冪次項,使物态方程的表达式变成为一个經驗公式. 昂尼斯的表达式是(4), 霍耳本的表达式是

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^4 + Ep^6. \tag{7}$$

在这些表达式中省去了三次方和五次方等項. 究竟在实际上省去这些項数有沒有必要呢? 根据后来的、特别是近年来的实驗工作来看,这样省去是沒有必要的. 而且从理論上看,这样省去以后,所定的維里系数与不省去的将大不同, 从而就不会再具有理論上可以用来研究分子力的作用. 因此, 我們認为今后在物态方程的表达式中应該放弃省去項数的办法. 至于在特别高的压強或密度下物态方程如何表达,这是一个比較复杂的問題,有待进一步的研究.

3. 关于維里系数的有效位数問題

每个維里系数的有效位数究竟是多少呢？一个合理的解答是，有效位数应当适应于实驗数据的精确度．有些作者不恰当地写出了过多的位数，这是沒有意义的．我們建議今后这类計算結果的位数，应以标准誤差所允許的位数为标准．例如从表 5，6，7 中查出 100℃ 的諸維里系数是

$$A = 1.36569 \pm 0.00030, \quad B' = (6.666 \pm 0.110) \times 10^{-4},$$
$$C' = (2.28 \pm 0.93) \times 10^{-7}.$$

这已經多保留了一位有誤差的数字，再多写出位数是沒有意义的．

4. 关于霍耳本数据修正問題

克喇果（Cragoe）曾指出[7]，霍耳本及其合作者曾不甚恰当地引用了玻意耳定律令 $p_uV_u = p_0V_0$ 以求 p_0V_0，其中 p_0 为一个大气压，V_0 为 0℃ 及一个大气压下該气体的体积，p_u 为实际操作时所得到的接近于 p_0 的气压，V_u 为相应的体积．事实上，虽然 p_u 很接近于 p_0，但在实驗所要求的精确度之下，玻意耳定律的差异还是不能忽略的．所以，仍然应当把 p_uV_u/p_0V_0 用公式(5)表达，不过只要两項就够了：

$$\frac{p_uV_u}{p_0V_0} = A_0 + B_0'\frac{p_u}{p_0} = 1 + B_0'\left(\frac{p_u}{p_0} - 1\right), \tag{8}$$

这里用了条件 $A_0 + B_0' = 1$．在应用这个公式計算时，我們采用了克喇果文中关于氩气的 B_0' 的三个数据的平均值：

$$B_0' = 6.182 \times 10^{-4}.$$

求出 p_uV_u/p_0V_0 之后，乘上霍耳本原文中的 pV/p_uV_u，即得到 pV/p_0V_0，这在选择单位 $p_0 = V_0 = 1$ 的情形下就是 pV，就是我們求的修正数据．值得指出，华累[6]曾对霍耳本的氩气数据作了同样的修正．

六、关于氢气維里系数的計算及討論

我們按照前述的原則与建議，对氩气的 p-V-T 数据重新进行了維里系数的計算，所用的数据是霍耳本[4,8]和密切斯[2]的．关于密切斯的 0°—150℃ 的数据，用公式(1)，取三項，密度范围从 $\rho = 9.1202$ 到 88.9052，共十五个点．对霍耳本的数据先照上节所說的步驟作了修正，然后利用这些数据計算維里系数．所取表达式是(5)式，一般取三項，只是对 −150℃ 和 −183℃ 取了四項．

計算的結果列入表 5，6，7 中．由于計算的繁重，我們只是对几个温度計算了維里系数的标准誤差[9]，对于其他温度的維里系数則以此作估計，写出适当的有效数字．在这些表中，我們还列出了原作者求出的維里系数以作比較．原作者霍耳本的維里系数取自 Handbuch der Experimentalphysik, VIII/2.

值得指出，在 0℃，50℃，100℃ 三个温度，同时有密切斯及霍耳本两家的实驗数据，使我們可以比較由两家的数据所定出的諸維里系数相符合的程度．从表中可以看出，我們的計算結果大大地改进了第二、第三維里系数相符合的程度，一般不会相差到两倍标准誤差以上．而原作者所求得的結果，除第一維里系数外，彼此相符的程度是不好的．应該指出，原作者的第一維里系数相符的情况是表面的，这是用了条件(2)的結果．我們直接

表 5 第一维里系数 A

t ℃	我们的计算		原作者的计算	
	霍耳本数据	密切斯数据	霍耳本	密切斯
−183	0.33296		0.32995	
−150	0.45057±.00029		0.45066	
−50	0.81578		0.81647	
0	0.99938±.00013	0.99939±.00013	0.99938	0.99939
25		1.09072		1.09086
50	1.18253	1.18206	1.18229	1.18233
75		1.27367		1.27379
100	1.36569±.00030	1.36498	1.36519	1.36526
125		1.45628±.00004		1.45673
150		1.54762±.00006		1.54820
200	1.73091		1.73101	

表 6 第二维里系数

t ℃	我们的计算			原作者的计算		
	霍耳本数据	密切斯数据		霍耳本	密切斯	
	$B'\times10^4$	$B'\times10^4$	$B\times10^4$	$B'\times10^4$	$B'\times10^4$	$B\times10^4$
−183	−4.698			−2.470		
−150	1.189±.180			1.315		
−50	5.593			5.396		
0	6.181±.024	6.148	6.144±.024	6.232	6.113	6.109
25			6.947			6.718
50	6.509	6.606	7.808	6.764	6.337	7.492
75			8.518			8.385
100	6.666±.110	6.865	9.370	6.889	6.564	8.962
125			10.183±.022			9.701
150			11.023±.028			10.423
200	6.850			7.005		

用最小二乘法所定出的两家的 A，也能在两倍或稍多一点的标准誤差內相一致.

在表 7 下面写出了两个第四維里系数，相应于 −150℃ 及 −183℃ 霍耳本数据. 对这两个温度，我們計算的結果，認为需要第四維里系数，而原作者則只取到第三維里系数为止.

还应当加以說明的是表 6 和表 7 中密切斯数据的 B' 和 C' 的数值都是根据公式从 B 和 C 的数值換算过来的[1]，我們的計算和原作者的計算栏下都是我們換算过来的，为了与霍耳本的数据計算結果比較. 霍耳本数据中缺少 −100℃，是因为只有四个数据，不适于作最小二乘法的計算.

七、結 論

在本文中通过对氫气的 p-V-T 数据的处理，我們对計算維里系数的方法作了全面的探討，認为要使得所定出的維里系数可靠，則过去所用的方法有加以修正的必要. 我們

表 7　第三维里系数

t ℃	我们的计算			原作者的计算		
	霍耳本数据	密切斯数据		霍耳本	密切斯	
	$C'\times10^7$	$C'\times10^7$	$C\times10^7$	$C'\times10^7$	$C'\times10^7$	$C\times10^7$
−183	86.3			38.122		
−150	24.9±3.1			20.037		
−50	3.27			4.950		
0	2.45±.29	3.76	7.53±.36	2.356	4.68	8.406
25			7.95			14.348
50	2.32	2.01	7.97	0	8.26	16.293
75			9.38			13.426
100	2.28±.93	3.04	9.12	1.015	7.23	19.355
125			9.01±.22			20.030
150			8.57±.29			23.241
200	1.35			0		

附　霍耳本数据的第四维里系数：

−150℃：$D' = -3.77\times10^{-9}$

−183℃：$D' = -3.20\times10^{-8}$.

的結論有下面几点：

在物态方程的表达式中究竟应当取多少項，我們提出了四个判断标准（詳見第二节）.

我們認为在計算 0℃ 的維里系数时使用条件(3)或(6)是恰当的，因为可以減輕計算工作量，而且維里系数的誤差还更小些．但在計算其它温度的維里系数时，使用条件(2)是不恰当的．这样作虽然可以減輕計算工作量，但是由于絕对温度不够准确而引进了人为的誤差，因而使所求出的維里系数的可靠性降低．同时，使維里系数的計算独立于絕对温度，也利于用它来确定絕对温度.

关于物态方程表达式是按密度展开为宜，还是按压強展开为宜，我們認为从計算方面考虑，高温以密度展开較好，低温以压強展开較好．但是为了求得一个在高温和低温統一的形式，从理論的角度看，以用密度展开为宜.

关于物态方程表达式中省去奇数冪次項的問題，这样作使表达式变为純經驗公式，所定出的維里系数将失去其理論上的意义，因而是不恰当的.

关于維里系数的位数，有些作者給的太多，我們認为是不适当的，应当按照标准誤差所要求的来选取有效位数．我們重新計算的結果对每个維里系数都取了两位有誤差的数字.

本文只对霍耳本和密切斯的氫气数据进行了計算，还沒有对全部旧的数据用本文所提出的方法作全面的整理，这将有待于以后的工作．在处理实驗数据时可能还需要对数据先作适当的修正，然后再用最小二乘法，象本文对霍耳本的数据就是如此.

本文系于 1957 年秋天完成，因各項工作忙，直到現在才将文稿改写好．在改写中看到密切斯最近的几篇論文[10,11]．在文献[10]中有新的氫气数据，并計算到第六維里系数．所得到的第六維里系数这一項的貢献，在最大的密度 960 下，可达到 0.16，这說明所求得的表达式已經不具有級数性質，而成为純經驗公式了．在文献[11]中，密度范围較小，但

末項貢献大的情况还存在，而且有一些多項式不滿足逐項減少的要求，仍然带有經驗公式的性質．为了准确地表达 p-V-T 数据，这种經驗公式是适当的．但是为了定出可靠的維里系数以用来确定絕对温度和研究分子力，則不宜于使密度太高，也不宜于取太多的項数．因此我們認为密切斯新的数据和計算的发表并不影响本文的結論．

参 考 文 献

[1] 王竹溪，热力学，§6，35 页（1955年 高等教育出版社）．
[2] Michels, A., *Physica,* 8 (1941), 347.
[3] Birge, R. T., *Rev. Mod. Phys.,* **19** (1947), 298; 特别是 323 页．
[4] Holborn, L., *Ann. der Phys.* (4), **63** (1920), 674.
[5] *Temperature,* Vol. II, p. 63 (American Institute of Physics); Stimson, H. F., *J. Res. NBS,* A., **65A** (1961), 139.
[6] Whalley, E., et al., *Canad. J. Chem.,* **31** (1953), 722.
[7] *Temperature,* Vol. I, p. 89 (American Institute of Physics).
[8] Holborn, L. und Otto, J., *Z. Phys.* **23** (1924), 77; **33** (1925), 1; Handbuch der Experimentalphysik, VIII/2, p. 162.
[9] 计算标准误差的方法，见 希洛夫，最小二乘法，179 页；或 Bearden, J. A. and Thomsen, J. S., *Nuovo Cimento, Suppl.,* **5** (1957), 349.
[10] Michels, A., et al., *Physica,* **25** (1959), 25.
[11] Michels, A., et al., *Physica,* **26** (1960), 381; 393.

ON THE CALCULATION OF THE VIRIAL COEFFICIENTS OF HYDROGEN GAS FROM EXPERIMENTAL DATA

WANG ZHU-XI CHANG LI-YUAN

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

We have investigated the methods of calculating the virial coefficients in the equation of state of gases, and proposed four rules for determining the number of terms in the equation of state. These rules are: (1) Use the variation of $\sum v^2$ ($v = (pV)_{\text{cal}} - (pV)_{\text{exp}}$); (2) each succeeding term of the polynomial should be less in numerical value than its preceding term; (3) the last term of the polynomial should be of the same order of magnitude as the experimental error; (4) the residuals v should have nearly equal numbers of positive and negative values.

We advise the use of the condition $A_0+B_0+C_0+\cdots=1$, but not the condition $A=RT$. We have also investigated whether the expansion is better in increasing powers of pressure or of density, the omission of odd power terms, the number of significant figures in the numerical values of the virial coefficients, and the correction of some experimental data.

Based on the above considerations we have recalculated the virial coefficients of hydrogen gas from two different sets of experimental data, with results differing from those of the original authors. The virial coefficients calculated from two different sources agree within twice the standard error, and differ less than those of the original authors.