



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

معادله حالت برای آلیاژ های مذاب فلزات قلیایی

سید عبدالمجید حسینی

استاد راهنما:

دکتر حسین اسلامی

استاد مشاور:

جعفر عابدینی

اردیبهشت ۱۳۹۱



Payame Noor University

Faculty of Science

**Submitted to the School of Graduate Studies for Partial Fulfillment
Of the Requirements for The Degree of M.Sc In
Physical Chemistry**

Department of Chemistry

**Equation Of State For Molten Alkali
Metal Alloys**

Seyed Abdol Majid Hosseini

**Supervisor:
Dr. Hossein Eslami**

**Advisor:
Jafar Abedini**

May 2012

اینجانب سید عبدالمجید حسینی دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک گواهی می‌نمایم چنانچه در پایان‌نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته‌ام با نقل قول مستقیم یا غیرمستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده‌ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می‌دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب مندرج در این پایان‌نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

سید عبدالمجید حسینی

اینجانب سید عبدالمجید حسینی دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک گواهی می‌نمایم چنانچه براساس مطالب پایان‌نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب، و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب، و ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

سید عبدالمجید حسینی

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می‌باشد.

اردیبهشت ۱۳۹۱

حاصل این تحقیق را که گوشه‌ای از تلاش من است به بهترین و عزیزترین -
های زندگی‌م تقدیم می‌کنم، به آن‌ها که جرعه‌جرعه هستیم قطره‌قطره حیات
آن‌هاست:

پدر و مادر فداکارم

همسر مهربان و صبورم

و

پسر عزیزم

سپاسگزاری

سر بر آستان جلال پروردگار بی‌همتا می‌سایم که دگر بار توفیق اندوختن دانشی هر چند اندک را روزیم فرمود. در این لحظه سرشارم از سپاس و ستایش ایزدی که مرا عزت کسب علم عطا فرمود و او را به خاطر تمام آنچه که به من عنایت فرموده شکر می‌کنم.

از استاد راهنمای بزرگووارم، جناب آقای دکتر حسین اسلامی که همواره در مراحل انجام پژوهش از راهنمایی‌های ارزنده ایشان برخوردار بوده‌ام، به خاطر راهنمایی‌ها و حمایت‌هایشان کمال تشکر و سپاس را دارم. از استاد مشاور ارجمندم، جناب آقای مهندس جعفر عابدینی به خاطر راهنمایی‌ها و کمک‌های بی‌دریغشان کمال تشکر و امتنان را دارم. از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر مرتضی واحدپور که زحمت داوری پایان‌نامه اینجانب را تقبل فرمودند و با دقت و صرف‌وقت پایان‌نامه اینجانب را مطالعه نموده و نظرات و پیشنهادات ارزنده خود را در اختیارم قرار دادند، بی‌نهایت سپاسگزارم.

از تمام دوستان خوب و همیشگی که خالق بهترین خاطراتم در این دوره بودند و محبت‌هایشان را هرگز فراموش نخواهم کرد صمیمانه تشکر می‌کنم و بهترین‌ها را برایشان آرزومندم.

از زحمات بی‌دریغ دوستان عزیزم آقایان مهندس خشایار جلالی و مهندس محمدکیا کیانی و خانم‌ها متین‌السادات موسوی و الهام مرزبان‌پور کمال تشکر و قدردانی را دارم.

سیدعبدالمجید حسینی

اردیبهشت‌ماه ۱۳۹۱

چکیده

معادله حالت برای آلیاژهای مذاب فلزات قلیایی

توسط:

سید عبدالمجید حسینی

در کار حاضر معادله حالتی جهت محاسبه چگالی آلیاژهای فلزات مذاب قلیایی معرفی شده است. معادله حالت مذکور بر مبنای مدل کره سخت و به کارگیری معادله کارناهان-استارلینگ به منظور تاثیر دافعه بین مولکولی و ارایه عبارتی ساده جهت تاثیر جاذبه بین مولکولی است. از دما و حجم بحرانی به عنوان پارامترهای مقیاسی این معادله استفاده شده است. پارامترهای وابسته به دما، توسط داده های تجربی برای پتاسیم به عنوان عنصر مرجع تطبیق داده شده اند. سپس معادله حالت مذکور برای آلیاژهای مذاب فلزات قلیایی به کار گرفته شده است. نتایج به دست آمده برای محاسبه چگالی چنین سیستم هایی در گستره وسیعی از دما، فشار و کسر مولی تطابق خوبی با داده های تجربی نشان می دهد.

واژگان کلیدی: معادله حالت، فلزات قلیایی، آلیاژهای فلزات.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- مقدمه ای بر معادلات حالت ۲
- ۲-۱- معادله حالت ویریا ۴
- ۳-۱- معادلات حالت واندروالسی ۶
- ۱-۳-۱- پارامتریایی ۸
- ۴-۱- معادلات حالت غیر واندروالسی ۱۶
- ۱-۴-۱- مدل های BWR و MBWR ۱۷
- ۲-۴-۱- معادله حالت واگنر ۱۷
- ۳-۴-۱- روش اختلال ۱۹
- ۴-۴-۱- معادله حالت نظریه شیمیایی ۲۰
- ۵-۴-۱- مدل های معادله حالت برای ناحیه نزدیک به ناحیه بحرانی ۲۳
- ۵-۱- بحث بر روی معادلات حالت و پیشنهاد استفاده از آنها ۲۴

فصل دوم: معادله کره سخت اختلال یافته

- ۱-۲- مدل کره سخت ۲۷
- ۲-۲- نظریه اختلال و نقش نیروهای جاذبه و دافعه در سیال مدل کره سخت ۳۲

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۳	۲-۲-۱- تاریخچه استفاده از مدل کره سخت اختلال یافته.....
	فصل سوم: معادله حالت آلیاژهای فلزات مذاب قلیایی
۳۶	۳) معادله حالت آلیاژهای فلزات مذاب قلیایی.....
۳۸	۳-۱- معادله حالت کره سخت اختلال یافته برای آلیاژهای مذاب فلزات قلیایی.....
۴۲	۳-۲- بحث و نتایج.....
۴۴	۳-۳- نتیجه گیری.....
۵۴	منابع.....

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۵.....	جدول (۱-۱) گستره استفاده از معادله حالت ویریال.....
۱۱.....	جدول (۲-۱) مقادیر پارامترها برای معادله عمومی (۵-۱).....
۱۲.....	جدول (۳-۱) عبارتهای $\alpha(T_r)$
۱۳.....	جدول (۴-۱) مقادیر پارامترهای جدول (۳-۱) هنگام استفاده از قانون حالات متناظر.....
۴۳.....	جدول (۱-۳) ثابت های بحرانی مورد استفاده.....
۴۶.....	جدول (۲-۳) مقایسه نتایج به دست آمده برای آلیاژ K-Na با داده های تجربی.....
۴۷.....	جدول (۳-۳) مقایسه نتایج به دست آمده برای آلیاژ K-Cs با داده های تجربی.....
۴۸.....	جدول (۴-۳) مقایسه نتایج به دست آمده برای آلیاژ K-Na-Cs با داده های تجربی.....

فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

- شکل (۱-۳) مقایسه چگالی محاسبه شده آلیاژ مذاب K-Na با داده های تجربی و کارهای قبلی بر حسب کسر مولی و دما..... ۴۹
- شکل (۲-۳) مقایسه چگالی محاسبه شده آلیاژ مذاب K-Cs با داده های تجربی و کارهای قبلی بر حسب کسر مولی و دما..... ۵۰
- شکل (۳-۳) مقایسه میانگین درصد انحراف مطلق چگالی محاسبه شده آلیاژ مذاب K-Cs با کارهای قبلی بر حسب کسر مولی..... ۵۱
- شکل (۴-۳) مقایسه میانگین درصد انحراف مطلق چگالی محاسبه شده آلیاژ مذاب K-Na با کارهای قبلی بر حسب کسر مولی..... ۵۱
- شکل (۵-۳) میانگین درصد انحراف مقادیر به دست آمده چگالی آلیاژ مذاب K-Na از داده های تجربی..... ۵۲
- شکل (۶-۳) میانگین درصد انحراف مقادیر به دست آمده چگالی آلیاژ مذاب K-Cs از داده های تجربی..... ۵۳

فصل اول

مقدمه

۱-۱) مقدمه ای بر معادلات حالت

خواص فیزیکی و شیمیایی هر ماده ای به طور مستقیم به طبیعت مولکول‌های آن ماده بستگی دارد. بنابراین تعمیم کلی از خواص و رفتار مواد مستلزم شناخت کامل از رفتار مولکول‌ها است و این چیزی است که تاکنون به طور کامل به آن دست نیافته‌ایم. گرچه این موضوع از مدت‌ها پیش در دستور کار دانشمندان و دانش پژوهان بوده است ولی تا شروع قرن نوزدهم نظریه مولکولی عمومیت نیافته بود. تاکنون قطعات زیادی از این پازل^۱ بر سر جای خود گذاشته شده است و شبیه‌سازی کامپیوتری اکنون قادر به انجام محاسبات پیچیده است ولی باز هم شاهد هستیم که به طور کامل این نظریه عمومیت نیافته است. در قرن نوزدهم از مشاهدات شارل^۲ و گیلوساک^۳ و فرضیه آووگادرو^۴ برای گازها چنین قانونی به دست آمد:

$$PV=NRT \quad (1-1)$$

که P ، فشار، V ، حجم، T ، دما، N ، تعداد مول‌های موجود در حجم V و R ثابت جهانی گازها می‌باشند. شاید بتوان رابطه (۱-۱) را اولین و مهم‌ترین رابطه خاصیت‌ها نامید. انحراف از قانون گاز ایده‌آل به دلیل طبیعت ساختاری مولکول‌هاست. تنوع در وجود معادله‌حالت^۵ نشان دهنده همین انحراف‌های کمی است. نظریه جنبشی ابتدایی کره سخت^۶ گازها، سهم مهمی در فرایند دانش رفتار آماری سیستمی شامل تعداد زیادی مولکول داشت. خواص ترمودینامیکی و انتقالی به طور کمی به اندازه و

¹ - Puzzle

² - Charles

³ - Gay-Lussac

⁴ - Avogadro's hypothesis

⁵ - Equation of state

⁶ - Hard sphere

سرعت مولکول‌ها مربوط است. انحراف از نظریه جنبشی کره سخت^۱، مطالعه و بررسی واکنش‌های بین مولکولی مبتنی بر دانش جذب مولکول‌ها هنگام جدا شدن و همچنین دفع آن‌ها به هنگام نزدیک شدن به یکدیگر را الزامی می‌سازد. توابع نیمه‌تجربی پتانسیل ارایه شده به صورت تقریباً کمی نیروهای جاذبه و دافعه را شرح می‌دهند. گرچه پذیرش نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکول‌ها در ابتدای قرن بیستم توسعه یافت ولی ایده آن جدید نبود. بوسکوویچ^۲ در سال ۱۷۵۰ اظهار نمود که مولکول‌ها دارای انرژی پتانسیل می‌باشند به طوری که دو اتم بسته به فاصله، یکدیگر را دفع یا جذب می‌نمایند. در فواصل زیاد تغییرات نیروی جاذبه با معکوس مربع فاصله متناسب است. نیروی دافعه نیز هنگام کاهش فاصله افزایش می‌یابد، بنابراین دو اتم هیچ وقت یکی نخواهند شد [۱].

ترمودینامیک به تنهایی قادر به ارایه خواص فیزیکی نیست، تنها نظریه مولکولی^۳ و نتایج تجربی قادر به این امر هستند. در این بین ترمودینامیک با ایجاد روابط بین خواص فیزیکی مسیر را برای روش‌های تجربی و نظریه مولکولی هموار می‌سازد. هنگامی که نیاز به داشتن داده‌های دقیق فزونی می‌یابد دسترسی به این گونه داده‌ها میسر نیست. به طور مثال برای مخلوط‌های چند جزئی چنین داده‌هایی به ندرت یافت می‌شود. یک مهندس فرآیند هنگام طراحی فرآیندهای شیمیایی مدام این نیاز را احساس می‌کند ولی خواص فیزیکی دقیق و مورد اعتماد را در دسترس خویش نمی‌بیند، وی شاید بتواند این خواسته را با رجوع به داده‌های تجربی و آزمایشی رفع نماید اما همیشه چنین امری ممکن نیست زیرا دسترسی به این گونه اطلاعات در بیشتر موارد گران و وقت گیر است. در مباحث پیش

¹ -Hard-Sphere kinetic theory

² -Boscovich

³ -Molecular theory

رو ابتدا در فصل یک، انواع معادلات حالت نظیر معادله حالت ویریال، معادلات حالت واندروالسی^۱ و غیر واندروالسی مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل دوم مدل کره سخت، نظریه اختلال و همچنین تاریخچه استفاده از مدل کره سخت اختلال یافته مورد بحث قرار گرفته است. در فصل سوم یک معادله حالت برای آلیاژهای مذاب فلزات قلیایی بر پایه مدل فوق معرفی و نتایج به دست آمده با کارهای قبلی برای سیستم مذکور و همچنین داده های تجربی مقایسه شده است.

۲-۱) معادله حالت ویریال^۲

معادله حالت ویریال یک سری چند جمله ای از فشار یا معکوس حجم است که ضرایب آن فقط تابع دما (برای سیال خالص) هستند.

$$Z = 1 + B \left(\frac{P}{RT} \right) + (C - B^2) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (۲-۱)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (۳-۱)$$

که Z ، ضریب تراکم پذیری^۳ ضرایب B, C ، ... ضرایب دوم، سوم، ... ویریال هستند. در این معادله حالت ضرایب ویریال^۴ تابعی از دما و نوع گاز هستند. برای هر یک از ضرایب ویریال یک تفسیر فیزیکی وجود دارد. ضریب دوم ویریال تابعی از برهمکنش های دوتایی^۵ است. منظور از برهمکنش های دوتایی برخورد فیزیکی دو مولکول نیست بلکه تاثیراتی که دو مولکول روی یکدیگر می گذارند و این تاثیرات از هر نوع (بردبلند و کوتاه) می تواند

^۱ - Van der Waals type equations of state

^۲ - Virial equation of state

^۳ - Compressibility factor

^۴ - Virial coefficients

^۵ - Pair interactions

باشد. ضریب سوم ویریال انحراف مربوط به برهمکنش‌های همزمان سه مولکول را نشان می‌دهد. برای ضرایب بالاتر تفسیرهای مشابهی وجود دارد.

به جز در دمای بالا، ضریب دوم ویریال مقداری منفی دارد و در دماهای خیلی پایین، ضرایب دوم، سوم و بالاتر مقداری مثبت خواهند داشت. رابطه ارتباط ضریب دوم به برهمکنش بین جفت مولکول و ضریب سوم به برهمکنش بین سه مولکول و ... را می‌توان از مکانیک آماری^۱ به دست آورد. بر روی معادله حالت ویریال اظهار نظرهای زیادی وجود دارد [۳،۲]. گستره استفاده از معادله حالت (۲-۱) در جدول (۱-۱) آمده است. اطلاعات جدول (۱-۱) بر- اساس مقادیر بسیار دقیق از کار ستزمن^۲ و واگنر^۳ به دست آمده است [۴].

جدول (۱-۱) گستره استفاده از معادله حالت ویریال.

Equation	<1% Error*	<1% Error ⁺	<5% Error*	<5% Error ⁺
$Z = 1 + B/V$	$\rho V_c < 0.18$	$T/T_c < 0.82$	$\rho V_c < 0.35$	$T/T_c < 0.9$
$Z = 1 + BP/RT$	$\rho V_c < 0.1$	$T/T_c < 0.7$	$\rho V_c < 0.2$	$T/T_c < 0.8$
$Z = 1 + B/V + C/V^2$	$\rho V_c < 0.8$	$T/T_c < 0.95$	$\rho V_c < 1.5$	$T/T_c < 0.99$
$Z = 1 + BP/RT + (C - B^2)(P/RT)^2$	$\rho V_c < 0.15$	$T/T_c < 0.8$	$\rho V_c < 0.35$	$T/T_c < 0.9$

* هنگامی که $T/T_c > 1.05$ یا $P/P_c < 0.5$ ، ρ ، چگالی و T_c ، P_c و V_c ، دما، فشار و حجم بحرانی می‌باشند.

+ برای بخار اشباع

هنگامی که فقط از ضریب دوم ویریال استفاده می‌شود معادله حالت ویریال (۲-۱) و

(۳-۱) فقط برای چگالی‌های خیلی پایین جوابگو است. معادله حالت (۳-۱) اگر بر حسب

¹ - Statistical mechanics

² - Setzmann

³ - Wagner

چگالی نوشته شود در چگالی‌های اندکی بالاتر (تقریباً متوسط) دقیق است و اگر در فشارهای بالا مورد استفاده واقع شود مقادیر ضریب تراکم پذیری منفی خواهد شد. از این-
رو معمولاً هنگامی که ضریب دوم ویریا مشخص باشد از معادله (۲-۱) بر حسب فشار استفاده می‌شود. اگر ضریب سوم ویریا نیز در معادله حالت نقشی داشته باشد معادله حالت (۳-۱) بر حسب چگالی دقیق تر از معادله حالت (۲-۱) است. گسترده استفاده از معادلات حالت ویریا مورد بحث قرار گرفته است [۶،۵].

تحقیقات موثر و با ارزشی توسط دیموند^۱ و اسمیت^۲ و چولینسکی^۳ در مورد ضرایب دوم ویریا صورت پذیرفته است [۷،۳]. اخیراً تسونوپولوس^۴ نیز مقادیر ضریب دوم ویریا را برای الکانها^۵، الکانول های خطی^۶ و الکیل اترها^۷ ارائه داده‌اند. تعدادی ضرایب سوم ویریا نیز توسط دیموند ارائه شده است [۸،۳].

۳-۱) معادلات حالت واندروالسی

معادله حالت واندروالس ما را یک گام از گاز ایده‌ال به گاز حقیقی نزدیک‌تر می‌کند. در گاز حقیقی نمی‌توان حجم مولکول‌ها و نیروهای بین مولکولی را نادیده گرفت. واندروالس با در نظر گرفتن اثرات فوق بر سیستم و معرفی دو

¹- Dymond

²-Smith

¹- Cholinski

⁴- Tsonopoulos

⁵- Alkanes

⁶- 1-Alkanols

⁷- Alkyl ethers

پارامتر a و b ، جهت تاثیر نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکولی معادله حالت خود را این چنین ارائه داد [۹]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (۴-۱)$$

می توان بسیاری از معادلات حالت را به صورت یک فرمول عمومی (به فرم معادله واندروالس) به شرح زیر ارائه کرد [۱۰]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \quad (۵-۱)$$

که در آن مقادیر پارامترهای Θ ، η ، δ ، ϵ و b با توجه به مدل معادله حالت می توانند مقادیر ثابت، صفر و یا با تغییرات دما و ترکیب سیستم، متغیر باشند. تفاوت میان این معادلات در مقادیر غیر صفر پارامترهای مذکور و چگونگی وابستگی دمایی آن ها می باشد. جدول (۲-۱) مقادیر پارامترهای معادله عمومی (۵-۱) را برای مدل های مختلف معادلات حالت در اختیار می گذارد. در تمام مدل ها، b مقداری مثبت دارد و $\eta=b$. پیشنهاد شده که معادلات حالت دو پارامتری^۱ برای سیالات ساده^۲ و معادلات سه پارامتری^۳ برای سیالات معمولی^۴ و چهار پارامتری^۵ برای سیالات قطبی^۶ و یا سیالات تجمعی^۷ استفاده شود. جدول (۳-۱) عبارات مختلفی را برای $\alpha(T)$ در معادلات مذکور ارائه می دهد. در صورتی که یک معادله

^۱ - Two-parameter

^۲ - Simple substances

^۳ - Three-parameter

^۴ - Normal substances

^۵ - Four-parameter

^۶ - Polar substances

^۷ - Associating substances

حالت از قانون حالات متناظر^۱ تبعیت کند، می‌توان پارامترهای آن را بر اساس این قانون از جدول (۴-۱) استخراج نمود. در غیر این صورت می‌توان پارامترها را از رگرسیون^۲ به دست آورد. روش دستیابی به مقادیر پارامترهای مذکور در زیر توضیح داده شده است.

معادله عمومی (۵-۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{(\Theta/RT)V(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \quad (۶-۱)$$

اگر دما و فشار مشخص باشد می‌توان ضریب تراکم پذیری را به صورت زیر ارائه و به صورت تحلیلی حل نمود.

$$Z^3 + (\delta' - B' - 1)Z^2 + [\theta' + \epsilon' - \delta'(B' + 1)]Z - [\epsilon'(B' + 1) + \theta'\eta'] = 0 \quad (۷-۱)$$

که در آن داریم:

$$B' \equiv \frac{bP}{RT}, \delta' \equiv \frac{\delta P}{RT}, \theta' \equiv \frac{\Theta P}{(RT)^2}, \epsilon' \equiv \epsilon \left(\frac{P}{RT}\right)^2, \eta' \equiv \frac{\eta P}{RT} \quad (۸-۱)$$

۱-۳-۱) پارامتریابی^۳

در جدول (۲-۱) به طور واضح مشخص است که چگونه مدل‌های مختلف برحسب وابستگی چگالی مقادیر مختلف δ و ϵ توسعه داده شده‌اند. مارتین^۴ با مقایسه انحراف چگالی از حالت گاز ایده‌ال تا مایع متراکم در شرایط بحرانی^۵ و شرایط اشباع^۶ به دست آمده

^۱ - Corresponding states principle

^۲ - Regression

^۳ - Parameterization

^۴ - Martin

^۵ - Critical conditions

^۶ - Saturation conditions

آمده از معادله حالت وان دروالس^۱ و ردلیش - وانگ^۲ با مقادیر تجربی چگالی، دقت معادلات مذکور را نامناسب دانست [۱۱]. یک ایده جهت کم کردن انحراف، ایده حجم مستثنی شده^۳ بود که در آن حجمی که توسط معادله اصلی به دست می‌آید را توسط اضافه نمودن یک پارامتر حدسی به مقادیر تجربی نزدیک می‌نمودند. فنلوکس^۴ با کاربرد معادله حالت راکت^۵ روش حدسی خود را به کار برد [۱۲]. در واقع در معادله حالت (۱-۵) و (۱-۶) به جای V عبارت $V-c$ قرار خواهد گرفت و با حدس مقدار c می‌توان مقدار حجم به دست آمده را به مقادیر تجربی نزدیک نمود. سواو^۶ نیز در سال ۱۹۸۴، معادله واندروالس را بدین گونه تغییر و ارایه داد [۱۳]. البته باید توجه داشت که چنین اقدامی ممکن است مقادیر نامناسبی را برای پارامتر b در معادله (۱-۵) بوجود آورد. اکثر شکل‌های حجم مستثنی شده برای اجتناب از تغییر فشار بخار معادلات حالت می‌باشد. زبالوی^۷ و بریگنول^۸ ضمن رعایت این نکات نمونه‌ای به عنوان مثال برای تاثیر این تغییر حجم بر روی فشار ارایه نمودند [۱۴]. تا^۹ تعداد بیست و یک معادله حالت مختلف را مورد مطالعه قرار داد و بهترین و بهترین مقادیر را برای پارامترهای δ و ϵ آنها با بهترین تطابق چگالی اشباع به دست آورد [۱۵]. دسانت آنا مطالعاتی بر روی رفتار فشار-حجم-دما مواد نفتی انجام داد و پیشنهادهایی برای شکل‌های معادله حالت ارایه نمود [۱۶]. پیشرفت اصلی در کاربرد معادله حالت با عمومیت دادن سیستم دو فازی مایع-بخار در شرایط فوگاسیته ثابت^{۱۰} به دست آمد [۱۷-۱۹]. چنین پیشرفتی مدل‌های مناسب و سودمندی برای تعادل فازی هنگامی که فقط چگالی مایع و بخار مورد بحث است ارایه می‌نماید. چنین تقریبی نیاز به داشتن تابع دمایی جدیدی از $\alpha(T)$ را موجب می‌شود حتی اگر این تابع باعث تغییرات پارامترهای

¹ - Van der Waals

² - Redlich-Kwong

³ - Volume translation

⁴ - Peneloux

⁵ - Rackett

⁶ - Soave

⁷ - Zabaloy

⁸ - Brignole

⁹ - Twu

¹⁰ - Isofugacity

قانون حالات متناظر نشود. بنابراین غالباً برای سیالات ساده و نرمال توابع دمای کاهش- یافته^۱ و ضریب خارج از مرکز^۲ به کار می‌رود. برای پارامترهای بیشتر، این پارامترها با داده- داده‌های فشار بخار تطابق داده می‌شوند. جدول (۳-۱) توابع دمایی $\alpha(T)$ را برای تعدادی از معادلات حالت و اندروالسی ارائه می‌نماید. تابع دمایی $\alpha(T)$ در این جدول به صورت تابعی از دمای کاهش یافته یا ضریب خارج از مرکز یا هر دو و یا به صورت تابعی از پارامترهای اختصاصی سیال داده شده است. اکثر عبارات‌های $\alpha(T)$ نشان داده شده در جدول (۳-۱) برای مقادیر دمای کاهش یافته کوچکتر یا مساوی یک می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که این عبارات در دمای بالا نامطمئن می‌باشند. بررسی شکل‌های عمومی در جدول (۳-۱) نشان می‌دهد که همه آن‌ها در شرایط دمای کاهش یافته تقریباً بالاتر از ۲ و کوچکتر از واحد یکسان می‌باشد. در شرایط ذکر شده فوق مدل سواو مقادیر بزرگتر از مدل تاو می- دهد [۲۰، ۱۹]. همچنین مقادیر مدل ماتیاس با مقادیر مدل تربل - پیشنوی برابری می- کند [۲۲، ۲۱]. عبارات‌هایی از $\alpha(T)$ در جدول (۳-۱) که به صورت نمایی می‌باشند وقتی که دمای کاهش یافته مقادیری بین ۳ تا ۵ را دارد دارای مقدار کمینه می‌باشند و دیگر عبارت- های $\alpha(T)$ مقادیر منفی خواهند داشت. برای سیالات نرمال، بجز در دماهای بالا، تمام توابع رفتارهای فشار - حجم - دمای مشابهی را خواهند داشت. اما برای سیالات قطبی و تجمعی به احتمال زیاد تطابق داده‌ها نسبت به عمومی نمودن روش بهتری می‌باشد.

روش‌های تقریبی متعددی جهت دستیابی به مقادیر پارامترهای مذکور در جداول (۲-۱) و (۳-۱) استفاده شده است (روشهایی کاملاً تجربی براساس قانون حالات متناظر مبتنی بر خواص بحرانی^۳ و ضریب خارج از مرکز).

¹ - Reduced temperature

² - Acentric factor

³ - Critical property