

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

محاسبه خواص حجمی برخی از اترها و کتون‌ها با استفاده از معادله حالت ISM

استاد راهنما:

دکتر بهزاد حقیقی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا بزرگمهر

نگارش:

مریم صادقی

شهریور ۱۳۹۱

تقدیم به آنان که شایسته ستایش اند

پدر و مادر عزیزم

و

خواهر و برادرانم

فرشتگانی که با الهامی محبت خود را گسترانیدند تا در کمال آسودگی خیال و فراغت بال،
شوق آموختن در من زنده بماند.

و

تقدیم به او که مثل هیچ کس نیست

همسر عزیزم، علیرضا

تقدیر و شکر:

سپاس و ستایش خداوند متعال را، پروردگار حکیمی که به ما توان علم آموزی داد تا از تاریکی جهل و نادانی روبه سوی علم و دانایی گام برداریم. آفریدگاری که خویش را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود.

اعتراف می‌کنم که نه زبان شکر خدا را دارم و نه توان شکر از بندگان خدا را ابا بر حسب وظیفه از کلیه اساتید ارجمندم در طول سالهای به یادماندنی ساگردیشان شکر می‌نمایم.

تقدیر و شکر از راهبانی‌های استاد ارجمند، جناب آقای دکتر بهزاد حقیقی، استاد کراتقدیری که برایم تنها استاد نبودند، الگوی تمام معنای‌نش و اخلاق بودند، با امید به آنکه بتوانم این الگو را در تمام مراحل زندگیم به کار بندم. و هم چنین شکر از ایشان که با صبر و آرامش و طمأنینه اینجانب را از راهبانی‌های خویش بر خوردار فرمودند، با امید به آنکه خداوند متعال، همواره یار و یاورشان باشد.

از استاد محترم جناب آقای دکتر محمد رضا بزرگمهر نیز کمال شکر را دارم که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر فرسی و جناب آقای دکتر نیک اختر که زحمت داوری این
پایان نامه را بر عهده گرفتند، سپاسگزارم.

از نماینده تحصیلات تکمیلی جناب آقای مهندس حاجی زاده نهایت تشکر را دارم که قبول
زحمت فرمودند و در جلسه دفاع حضور یافتند.

هم چنین تشکر می‌کنم از دیگر اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر اسماعیلی و آقای دکتر رضایی فرد
و سرکار خانم دکتر ابراهیمی که افتخار کسب دانش از محضرشان را داشتم.

و نیز تشکر از جناب آقای دکتر رییسی که سختی درس کوانتوم را با بیان رسایشان به شیرینی تبدیل
می‌کردند.

و در پایان از پدر، مادر، خواهر و برادرانم و همسر عزیزم و همه دوستانی که مهرشان و حضورشان سختی
دوری از شهر و خانواده را برایم آسان می‌ساخت سپاسگزارم.

همچنین تشکر از دوستانم خانم شادمان و خانم عبدالهی که هر کدام به طریقتی کجاک های بی‌شائبه خود
را از من دریغ نورزیدند..

چکیده:

در این پایان نامه، با استفاده از معادله حالت ایهم سانگ میسون چگالی چند ترکیب از خانواده اترها شامل اتیلن گلی کول اتیل اتر، اتیلن گلی کول متیل اتر، اتیلن گلی کول ایزوپروپیل اتر، دی اتیلن گلی - کول دی متیل اتر، اتیلن گلی کول دی متیل اتر، دی پروپیل اتر، دی بوتیل اتر، دی پنتیل اتر و چند ترکیب از خانواده کتون ها شامل: استون، استوفنون، متیل اتیل کتون محاسبه گردیده است. برای محاسبه ضریب دوم ویرپال مورد استفاده در این معادله حالت از پتانسیل بین مولکولی لنارد-جونز (۶-۱۲) استفاده شده است.

حجم مولی و چگالی برای مواد خالص فوق در دماها و فشارهای مختلف محاسبه گردید و نتایج حاصل با داده های تجربی مقایسه شد، که بین آنها توافق خوبی مشاهده شده است.

فهرست

صفحه	عنوان
۲	۱ - ۱ مقدمه
۲	۱ - ۲ دیدگاه تاریخی
۱۱	۱ - ۳ انواع معادلات حالت
۱۱	۱ - ۳ - ۱ معادلات حالات تجربی
۱۱	۱ - ۳ - ۲ معادلات حالت نظری
۱۱	۱ - ۴ معادله حالت ویريال
۱۲	۱ - ۴ - ۱ ارتباط ضرایب ویريال با دما
۱۳	۱ - ۴ - ۲ نکته‌ی مهم ضریب دوم ویريال
۱۳	۱ - ۵ آزمون معادله حالت
۱۳	۱ - ۵ - ۱ روش استفاده از منحنی ژول - تامسون
۱۴	۱ - ۵ - ۲ روش بهره‌گیری از برخی ضابطه مندیه‌ها در سیالات
۱۴	۱ - ۶ کاربرد معادله حالت

فصل دوم: بررسی اجمالی نظریه‌های مورد استفاده در سیالات چگال

۱۶	۲ - ۱ انرژی پتانسیل بین مولکولی
۱۷	۲ - ۲ مدل‌های پتانسیل کروی

- ۱۸ ۲-۲-۱ پتانسیل کره سخت
- ۱۹ ۲-۲-۲ پتانسیل کره نرم
- ۲۰ ۲-۲-۳ پتانسیل چاه مربعی
- ۲۱ ۲-۲-۴ پتانسیل لنارد جونز
- ۲۲ ۲-۲-۵ پتانسیل باکینگهام
- ۲۳ ۲-۳ نظریه پریشیدگی سیالات:
- ۲۳ ۲-۴ نظریه پریشیدگی مکانیک آماری
- ۲۴ ۲-۵ نظریه بارکر هندرسون
- ۲۴ ۲-۶ نظریه چندلر - ویکز - اندرسون

فصل سوم: معادله حالت ایهم-سانگ-میسون

- ۲۷ ۳-۱ مقدمه
- ۲۷ ۳-۲ طریقه بدست آمدن معادله حالت ایهم - سانگ - میسون (ISM) از نظریه CWA
- ۳۳ ۳-۳ کارآیی معادله حالت ISM برای سیالات مولکولی
- ۳۵ ۳-۴ کاربرد های معادله حالت ISM

فصل چهارم: پیش بینی خواص حجمی ترکیبات اترها و کتون‌ها به کمک معادله حالت ISM

- ۳۸ ۴-۱ مقدمه
- ۳۹ ۴-۲ محاسبه پارامتری وابسته به دما
- ۴۰ ۴-۳ محاسبه پارامتر تعدیلی λ

۴-۴ اثرها ۴۰

۴-۵ کتونها ۴۱

۴-۶ بحث و نتیجه گیری ۴۲

فهرست جداول

- جدول (۴-۱): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی متیل اتیل کتون خالص نسبت به مقادیر تجربی در فشار ۱۰.۱۳ بار ۴۳
- جدول (۴-۲): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی استوفنون خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۲۹۸.۱۵ و ۳۰۳.۱۵ و ۳۰۸.۱۵ ۴۴
- جدول (۴-۳): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی استون خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۲۳ و ۳۴۸ ۴۵
- جدول (۴-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی استون خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۷۳ و ۳۹۸ و ۴۲۳ ۴۶
- جدول (۴-۵): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۲۹۳.۱۵ و ۳۰۳.۱۵ ۴۷
- جدول (۴-۶): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۱۳.۱۵ و ۳۲۳.۱۵ ۴۸
- جدول (۴-۷): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۳۳.۱۵ و ۳۴۳.۱۵ ۴۹
- جدول (۴-۸): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دمای K ۳۵۳.۱۵ ۵۰
- جدول (۴-۹): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول اتیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۲۹۳.۱۵ و ۳۰۳.۱۵ ۵۱
- جدول (۴-۱۰): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول اتیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۱۳.۱۵ و ۳۲۳.۱۵ ۵۲
- جدول (۴-۱۱): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول اتیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۳۳.۱۵ و ۳۴۳.۱۵ ۵۳

جدول (۴-۱۲): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی دردمای K ۳۵۳.۱۵ ۵۴

جدول (۴-۱۳): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول ایزوپروپیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی دردماهای K ۲۹۳.۱۵ و ۳۰۳.۱۵ ۵۵

جدول (۴-۱۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول ایزوپروپیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی دردماهای K ۳۱۳.۱۵ و ۳۲۳.۱۵ ۵۶

جدول (۴-۱۵): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول ایزوپروپیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی دردماهای K ۳۳۳.۱۵ و ۳۴۳.۱۵ ۵۷

جدول (۴-۱۶): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی اتیلن گلی کول ایزوپروپیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی دردماهای K ۳۵۳.۱۵ ۵۸

جدول (۴-۱۷): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی دی اتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۲۹۳.۱۵ و ۳۰۳.۱۵ ۵۹

جدول (۴-۱۸): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی دی اتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۱۳.۱۵ و ۳۲۳.۱۵ ۶۰

جدول (۴-۱۹): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی دی اتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۳۳.۱۵ و ۳۴۳.۱۵ ۶۱

جدول (۴-۲۰): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی دی اتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دمای K ۳۵۳.۱۵ ۶۲

جدول (۴-۲۱): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی منواتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۲۹۳.۱۵ و ۳۰۳.۱۵ ۶۳

جدول (۴-۲۲): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی منواتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۱۳.۱۵ و ۳۲۳.۱۵ ۶۴

جدول (۴-۲۳): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی منواتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۳۳.۱۵ و ۳۴۳.۱۵ ۶۵

جدول (۴-۲۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی منواتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در دماهای K ۳۵۳.۱۵..... ۶۶.....

جدول (۴-۲۵): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی دی پروپیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در فشار ۱۰۱۳ بار ۶۷

جدول (۴-۲۶): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی دی بوتیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در فشار ۱۰۱۳ بار ۶۷

جدول (۴-۲۷): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم مولی دی پنتیل اتر خالص نسبت به مقادیر تجربی در فشار ۱۰۱۳ بار ۶۸

فهرست شکل‌ها و پیوست‌ها

- شکل (۴-۱) : میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای متیل اتیل کتون خالص نسب به مقادیر تجربی در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۶۹
- شکل (۴-۲) : نمودار هم فشار (ISOBAR) متیل اتیل کتون در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۶۹
- شکل (۴-۳) : میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای استوفنون خالص نسب به مقادیر تجربی ۷۰
- شکل (۴-۴) : منحنی فشار- حجم استوفنون در دماهای مختلف ۷۰
- شکل (۴-۵) : میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای استون خالص نسب به مقادیر تجربی ۷۱
- شکل (۴-۶) : منحنی فشار- حجم استون در دماهای مختلف ۷۱
- شکل (۴-۷) : میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای اتیلن گلی کول متیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی ۷۲
- شکل (۴-۸) : منحنی فشار- حجم استون در دماهای مختلف ۷۲
- شکل (۴-۹) : میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای اتیلن گلی کول اتیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی ۷۳
- شکل (۴-۱۰) : منحنی فشار- حجم اتیلن گلی کول اتیل اتر در دماهای مختلف ۷۳
- شکل (۴-۱۱) : میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای اتیلن گلی کول ایزوپروپیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی ۷۴
- شکل (۴-۱۲) : منحنی فشار- حجم اتیلن گلی کول ایزوپروپیل اتر در دماهای مختلف ۷۴
- شکل (۴-۱۳) : میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای دی اتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی ۷۵
- شکل (۴-۱۴) : منحنی فشار- حجم دی اتیلن گلی کول دی متیل اتر در دماهای مختلف ۷۵

- شکل (۴-۱۵): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای اتیلن گلی کول دی متیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی..... ۷۶
- شکل (۴-۱۶): منحنی فشار- حجم اتیلن گلی کول دی متیل اتر در دماهای مختلف ۷۶
- شکل (۴-۱۷): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای دی پروپیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۷۷
- شکل (۴-۱۸): نمودار هم فشار (ISOBAR) دی پروپیل اتر در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۷۷
- شکل (۴-۱۹): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای دی بوتیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۷۸
- شکل (۴-۲۰): نمودار هم فشار (ISOBAR) دی بوتیل اتر در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۷۸
- شکل (۴-۲۱): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای دی پنتیل اتر خالص نسب به مقادیر تجربی در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۷۹
- شکل (۴-۲۲): نمودار هم فشار (ISOBAR) دی پنتیل اتر در فشار ۱۰۰۱۳ بار ۷۹
- پیوست "الف" مقادیر بحرانی (دما، فشار و حجم بحرانی) و جرم مولی ترکیبات ۸۰
- پیوست "ب" مقادیر محاسبه شده پارامتر های پتانسیل لنارد جونز (۶-۱۲) و پارامتر تعدیلی λ مربوط به معادله ISM ۸۱
- مراجع ۸۲

فصل اول

معادله حالت

۱-۱ مقدمه

برای اطلاع از خواص ترمودینامیکی سیالات یک معادله حالت مناسب لازم است. یک معادله حالت رابطه ریاضی بین فشار، حجم، دما می‌باشد و تابعی از \bar{V} ، T ، P خواهد بود.

$$f(T, P, \bar{V}) = 0 \quad (1-1)$$

در حقیقت با استفاده از معادله حالت می‌توان داده‌های تعادل بخار - مایع، تعادل فازی در مخلوط‌ها و نیز خواص ترمودینامیکی را برای سیستم به دست آورد.

معادلات حالت یا به طریق تجربی تعیین می‌شوند و یا این که می‌توان مکانیک آماری را برای استخراج یک معادله حالت تقریبی به کار برد و این کار از طریق برخی اشکال فرضی برای برهم‌کنش‌های بین مولکولی در سیستم صورت می‌گیرد [۱]

یک معادله حالت مناسب باید سه شرط داشته باشد:

۱- در محدوده وسیعی از دما و چگالی کاربرد داشته باشد.

۲- تا آنجا که ممکن است تعداد پارامترهای قابل تنظیم در آن کم و از نظر فیزیکی دارای مفهوم باشد.

۳- برای طیف وسیعی از ترکیبات و مخلوط‌ها کاربرد داشته باشد.

۱-۲ دیدگاه تاریخی

ساده ترین معادله حالت، معادله گاز ایده‌آل است.

$$PV = nRT \quad (1-2)$$

که ترکیبی از قانون‌های بویل - ماریوت و شارل-گیلوساک می‌باشد. در حد چگالی‌های پایین رفتار همه‌ی گازها شبیه رفتار گاز کامل می‌شود و از معادله گاز کامل پیروی می‌کند. در این شرایط پتانسیل بین مولکولی نادیده گرفته می‌شود. مفهوم فیزیکی آن، این است که ذرات هیچ گونه پتانسیل بین مولکولی (جاذبه و دافعه) را احساس نمی‌کنند. که این فرض غیر واقعی است. چون که در هر شرایطی بر هم کنش‌های بین مولکولی وجود دارد.

در حد چگالی‌های بالا، گازها از رفتار گاز ایده آل انحراف نشان می‌دهند. چون فاصله‌ی بین مولکولی کم می‌شود. در نتیجه هر مولکول تحت تاثیر نیروهای جاذبه و دافعه‌ی مولکول‌های همسایه قرار می‌گیرد. بنابراین واندروالس در سال ۱۸۷۳ معادله حالت گاز ایده‌آل را اصلاح و معادله واندروالس را ارائه داد [۱].

$$\left(P + \frac{an^2}{v^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (۳ - ۱)$$

برای محاسبه‌ی نیروهای دافعه می‌توان مولکولها را به صورت گوی‌های کوچک و نفوذ ناپذیر در نظر گرفت (مولکول‌هایی با قطر محدود و معین).

نیروهای دافعه باعث می‌شوند که تمام حجم ظرف، در دسترس حرکات مولکولی قرار نگیرد و حجم در دسترس مولکول‌ها، کمتر از حجم ظرف باشد. این عمل موجب افزایش تعداد برخوردهای مولکول‌ها با جداره ظرف می‌شوند، در نتیجه فشار افزایش می‌یابد، بنابراین حجم واقعی در دسترس مولکول‌ها برای حرکت، $V - b$ می‌باشد که b بزرگی مولکول را نشان می‌دهد.

از طرف دیگر جاذبه بین مولکولی باعث کاهش فشار می‌شود، که این کاهش فشار متناسب با غلظت مولی مولکول‌ها، یعنی $\left(\frac{n}{v}\right)$ می‌باشد.

هرگاه این کاهش فشار را با $a \left(\frac{n}{v}\right)^2$ مقدار ثابت برای هر گاز و بزرگی قدرت جاذبه بین مولکولی است) نشان دهیم آن‌گاه با تلفیق نیروی جاذبه و دافعه به معادله واندروالس خواهیم رسید.

که این معادله بر حسب حجم مولی $V/n = V_m$ می‌باشد:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (۳ - ۱)$$

اگر بخواهیم معادله‌ی دو پارامتری بر حسب فشار بنویسیم، به صورت زیر خواهد بود:

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

در این معادله دو عبارت سمت راست به سهم دافعه و جاذبه در فشار برمی‌گردد. که جداسازی عبارت جاذبه و دافعه برای نشان دادن خواص سیالات مهم است.

نکات قابل توجه در معادله واندروالس عبارتند از:

۱- در دمای بالا، اگر RT بزرگ باشد، به طوری که جمله اول بر جمله دوم واندروالس برتری داشته باشد و نیز اگر V_m بزرگ باشد، از b در مقابل V_m می توان صرف نظر کرد. در این صورت معادله به شکل زیر در می آید: $P = RT/V_m$ که این همان معادله گاز کامل است.

۲- با اعمال شرایط و قیود بحرانی، می توان پارامترهای a و b را به دست آورد.

در V_c و P_c و T_c :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad (5-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \quad (6-1)$$

با حل معادله های بالا کمیت های زیر به دست می آیند:

$$V_c = 3b \quad (7-1)$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (8-1)$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (9-1)$$

با حل دو معادله ی بالا (۵-۱) و (۶-۱) ثابت های a و b به طریق زیر به دست می آیند:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad (10-1)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (11-1)$$

۳- این معادله شامل بخش های جاذبه و دافعه بین مولکولی می باشد. گرچه این معادله اولین معادله توانا بود اما از صحت کافی برای محاسبات تعادل فاز و خواص بحرانی برخوردار نبود. بنابراین محققین زیادی روی معادله واندروالس تحقیق کردند و اصلاحات فراوانی روی آن انجام شد [۹].

در سال ۱۸۸۸ کلایوس^۱ حجم مربوط به عبارت جاذبه را در معادله‌ی واندروالس با $V_m + C$ تعویض کرد و یک معادله حالت سه پارامتری به دست آورد:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{(V_m + C)^2} \quad (۱۲ - ۱)$$

در سال ۱۸۹۹ برتوله^۲ پارامتر جاذبه وابسته به دما (T) را وارد معادله کرد به صورت:

$$a_T = \frac{a}{T} \quad (۱۳ - ۱)$$

در نیمه اول قرن بیستم، معادله‌ی واندروالس و معادلات اصلاح شده بر مبنای واندروالس، توسط ویرال^۳ و اصلاحات تجربی مربوط به آن جایگزین شدند [۱۰]. از دیدگاه نظری، مبنای آماری معادله‌ی ویرال مستحکم تر است. در همین زمان، کارکرد معادلات نوع ویرال تجربی، مانند معادله‌ی حالت بندیکت-وب روبین^۴ به طور موثری در مورد سیالات خالص و تا حدودی شبیه معادلات مکعبی گردید [۱۰]. ردلیخ^۵ و کوانگ^۶ با تغییر کوچک در جمله جاذبه نشان دادند که خواص فاز بخار بهبود می‌یابد، آنها اولین معادله مکعبی را ارائه دادند [۱۱].

$$P = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{\alpha T^{-0.5}}{v_m (v_m + b)} \quad (۱۴ - ۱)$$

این معادله اگرچه زمینه نظری قوی ندارد اما برای سیستم‌های گازی نتایج خوبی را فراهم کرد. ویلسون^۷ برای بهبود تعادل مایع - بخار معادله‌ی زیر را ارائه داد که α ، پارامتر وابسته به دما می‌باشد.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m (V_m + b)} \quad (۱۵ - ۱)$$

$$\alpha = T_r \left[1 + m \left(T_r^{-1} - 1 \right) \right] \quad (۱۶ - ۱)$$

1 - Clausius
 2 - Berthelot
 3 - virial
 4 - Benedict-Web-Rubin
 5 - Redlich
 6 - Kwang
 7 - Wilson

$$m = 1.57 + 1.62\omega \quad (17 - 1)$$

در حالی که سوآو^۱ توصیه اش این بود که:

$$a = \left[1 + m(1 - T_r)^{.5} \right]^2 \quad (18 - 1)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (19 - 1)$$

در معادلات بالا w فاکتور گریز از مرکز^۲ می باشد.

بررسی های نشان داده شده مؤکد این مطلب بودند که، معادلات ویلسون و سوآو برای تعادل مایع بخار به خوبی پیش بینی می کنند [۱۰].

پینگ و رابینسون^۳ با وارد کردن جمله $(V - b)$ درمخرج کسر معادله سوآو، جمله جاذبه را بهبود بخشیدند [۱۰].

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{aa}{V(V + b)} + b(V - b) \quad (20 - 1)$$

در این معادله ها V حجم مولی است. از معروف ترین معادلات حالت که تا کنون به دست آمده اند می توان به موارد زیر اشاره کرد:

معادله بویل^۴ و گیلوساک^۵

$$PV = RT \quad (21 - 1)$$

معادله رانکین^۶

$$PV = RT - \frac{a}{TV} \quad (21 - 1)$$

1 - Soave

2 - Acentric factor

3 - Peng -Robinson

4 - BOYLE

5 - GayLussac

6 - Rankine