

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد مرودشت

گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد. M.Sc.

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان:

**اصلاح معادله حالت ایسم برای مایعات یونی با استفاده**

**از پارامترهای بحرانی**

استاد راهنما:

دکتر زهرا شرفی

استاد مشاور:

دکتر مریم بهادری

نگارش:

لاله دوزنده جهرمی

تابستان ۱۳۹۱

## تقدیم

به پدر و مادر عزیزم که دلسوزانه مرا در رسیدن به اهدافم یاری رساندند.  
و تقدیم به همه کسانی که یادشان و وجودشان مایه دلگرمی من است.

## سپاسگزاری

اکنون که به یاری خداوند متعال این رساله به پایان رسیده است بر خود لازم می دانم که از استاد عزیزم سرکار خانم دکتر شرفی که در نوشتن این رساله نهایت همکاری را مبذول داشته اند و نیز از جناب آقای حسینی که در کارهای نرم افزاری و برنامه سازی راهنمای این جانب بوده اند تشکر و قدر دانی نمایم. همچنین از استاد مشاورم سرکار خانم دکتر بهادری نیز که با تذکرات و نکته سنجی ها در نگارش این رساله راهنماییم نموده اند تشکر و قدردانی می نمایم.

در پایان لازم میدانم از زحمات کلیه اساتید بزرگواری که در تمام مقاطع تحصیلی از محضر آنها کسب فیض نمودم ، تشکر و قدردانی نمایم.

## چکیده

### اصلاح معادله حالت ایسم برای مایعات یونی با استفاده از نقاط بحرانی

در این کار یک معادله حالت کره سخت اختلال یافته اصلاح شده، برای پیش بینی خواص حجمی مایعات یونی شامل کاتیونهای ایمیدازولیوم، فسفونیوم، پیریدینیوم، پیرولیدینیوم و آمونیوم در حالت متراکم به کار گرفته شده است. دو پارامتر وابسته به دمای موجود در این معادله حالت، با استفاده از خواص بحرانی مایعات یونی نام برده شده به عنوان ثابت های مقیاسی، تعیین می شوند. در واقع فقط با دانستن دو ثابت مقیاسی که به راحتی قابل دسترس می باشد، میتوان معادله حالت پیشنهادی را برای سیالات فوق به کار برد. مقایسه مقادیر دانسیته محاسباتی با مقادیر تجربی در محدوده وسیعی از دما 293-452 K و فشار هایی تا 150 MPa نتایج رضایت بخشی را ایجاد می کند. همچنین جهت تایید قدرت پیش بینی مدل به کار گرفته شده، مقادیر دانسیته به دست آمده سیالات مذکور با مقادیر محاسبه شده از مدل های دیگر نیز مقایسه گردیده است. میانگین کل انحراف مطلق برای 1,294 داده تجربی از مقادیر محاسباتی، مقدار % 0.73 به دست آمده است.

## فهرست مطالب

| صفحه | عنوان                                       |
|------|---|
|      | فصل اول :                                   |
| 2    | مقدمه.....                                  |
| 4    | مزایای مایعات یونی.....                     |
| 6    | تاریخچه معادله حالت.....                    |
| 7    | معادلات حالت تجربی.....                     |
| 8    | معادله حالت ویریا.....                      |
| 8    | معادلات حالت نیمه تجربی.....                |
| 9    | معادله حالت نظری.....                       |
| 9    | مروری بر تحقیقات پیشین.....                 |
| 11   | معادله حالت واندروالس.....                  |
| 15   | بررسی معادلات تئوری.....                    |
|      | فصل دوم :                                   |
| 18   | معادله حالت ایسم.....                       |
| 23   | معادله حالت برای مواد خالص.....             |
| 25   | تعیین پارامترهای $\alpha(T)$ و $b(T)$ ..... |
|      | فصل سوم :                                   |
| 30   | بحث و نتایج.....                            |

| صفحه | عنوان                      |
|------|----------------------------|
| 33   | .....محاسبه میزان انحراف   |
| 33   | .....محاسبه میانگین انحراف |
| 72   | .....فهرست منابع           |
| 71   | .....چکیده                 |

## فهرست جداول

| صفحه | عنوان و شماره  |
|------|--|
| 32   | جدول (1-3) کمیت‌های بحرانی برای مایعات یونی مورد نظر بر گرفته از مرجع [41,42]..... |
| 34   | جدول (2-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[N_{1114}][NTf_2]$ از مرجع [43].....    |
| 36   | جدول (3-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[C_8mim][NTf_2]$ از مرجع [44].....      |
| 39   | جدول (4-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[C_6mim][NTf_2]$ از مرجع [45].....      |
| 43   | جدول (5-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[C_5mim][NTf_2]$ از مرجع [46].....      |
| 49   | جدول (6-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[C_4mpyr][NTf_2]$ از مرجع [47].....     |
| 52   | جدول (7-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[C_3mpy][NTf_2]$ از مرجع [47].....      |
| 55   | جدول (8-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[C_3mim][NTf_2]$ از مرجع [46].....      |
| 59   | جدول (9-3) مقادیر محاسبه شده برای دانسیته $[C_2mim][NTf_2]$ از مرجع [44].....      |



## فهرست نمودارها

| صفحه | عنوان و شماره   |
|------|---|
| 20   | نمودار (1-2) تابع توزیع $f.(r)$ و $\gamma(r)$ برای پتانسیل لنارد جونز.....  |
| 63   | نمودار (1-3) مقایسه انحراف از داده های تجربی [48] برای دانسیته مستقل از دما از معادله حالت ایسم (ISM) و دانسیته وابسته به دما برای $[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})][Ac]$ . نقاط توپر مربوط به مقادیر دانسیته محاسبه شده با استفاده از لاندای مستقل از دما و نقاط تو خالی مربوط به مقادیر دانسیته محاسبه شده با استفاده از لاندای وابسته به دما می باشند..... |
| 64   | نمودار (2-3) (مشابه نمودار (1-3)) برای دانسیته $[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})][cl]$ از مرجع [48].....   |
| 65   | نمودار (3-3) (مشابه نمودار (1-3)) برای دانسیته $[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})][NTf_2]$ از مرجع [48]....   |
| 66   | نمودار (4-3) (مشابه نمودار (1-3)) برای دانسیته $[C_4mim][NTf_2]$ از مرجع [49].....  |
| 67   | نمودار (5-3) (مشابه نمودار (1-3)) برای دانسیته $[C_4mim][CF_3SO_3]$ از مرجع [50].....   |
| 68   | نمودار (6-3) (مشابه نمودار (1-3)) برای دانسیته $[C_4mim][C(CN)_3]$ از مرجع [44].....  |
| 69   | نمودار (7-3) (مشابه نمودار (1-3)) برای دانسیته $[C_2eim][NTf_2]$ از مرجع [51].....  |
| 70   | نمودار (8-3) (مشابه نمودار (1-3)) برای دانسیته $[C_2mim][BF_4]$ از مرجع [44].....   |

# فصل اول

## مقدمه

## فصل اول

### مقدمه

هرروزه رد پای علم شیمی در صنعت ، پزشکی ، داروسازی ، کشاورزی ، تجارت و..... پررنگ تر می شود در واقع هیچ جنبه ای از زندگی بشر نیست که به نوعی با دانش شیمی در ارتباط نباشد به موازات نقش موثری که صنایع شیمیایی در زندگی روزمره انسان ها ایفا می کنند اثرات زیان آوری نیز بر روی محیط زیست یا سلامتی انسان ها باقی می گذارند. از این رو حذف یا کاهش اثرات منفی ناشی از فرایندهای شیمیایی و کاهش انتشار مواد خطرناک از جمله دغدغه های شیمیدانان است. به این منظور دانشمندان در تلاشند که تا حد امکان خطر ذاتی مواد را کاهش دهند و یا موادی را جایگزین کنند که نقش آلایندهی کمتری داشته و یا آنکه راحت تر باز یافت شوند هر نوع فعالیتی در این زمینه " شیمی سبز " خوانده می شود شیمی سبز عبارت است از طراحی ، توسعه و بکارگیری فرایندها و واکنش های مناسب برای کاهش یا حذف مواردی که برای انسان یا محیط زیست خطرناک هستند .

یک دسته از مواد پرکاربرد ، حلال هائی هستند که در طی واکنش های شیمیایی بکار گرفته می شوند این حلال ها که اغلب سمی و آتشگیرند در رده مهمترین عوامل آلاینده قرار گرفته اند مشکلات ناشی از جداسازی حلال ها از محصولات ، بازیافت کامل این حلالها مخاطرات زیست محیطی و هزینه های هنگفتی که صرف کنترل این حلالها می شود توجه محققان را به سمت استفاده از حلال های سبز معطوف داشته است .

مایعات یونی دسته جدیدی از ترکیبات شیمیایی هستند که با خواص و ویژگی های فوق العاده خود قادر به ایجاد محیط های شیمیایی سبز به منظور اجرای فرایندهای شیمیایی و جایگزینی مناسب برای حلال ها آلی و معدنی می باشند.

این ترکیبات که بطور عمده شامل یک کاتیون آلی نامتقارن حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند. اگرچه ماهیت نمکی دارند ولی به علت عدم تقارن در ساختار مولکولی شان دارای نقطه ذوب پائینی هستند بطوریکه در شرایط محیطی به فرم مایع می باشند به همین دلیل این ترکیبات ، مایعات یونی در دمای اتاق " Room Temperature Ionic Liquids " نامیده می شوند .

مایعات یونی به صورت شبکه سه بعدی از کاتیون ها هستند که با نیروهایی مثل پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکندگی و الکتروستاتیک به هم متصل می شوند. مهمترین ویژگی کاتیون این ترکیبات تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت است که مانع از تشکیل یک شبکه کریستالین منظم و کاهش نقطه ذوب نمک به وجود آمده می شود. این موضوع باعث فراهم شدن محیط مایع غیرآبی در دماهای پایین و در نتیجه امکان انجام واکنش های متعدد در آنها می شود، نخستین گزارش در مورد مایعات یونی در سال 1914 ارائه شد از آن زمان تاکنون هر ساله ترکیبات بسیاری با این ویژگی گزارش شده اند . کاتیونهای مانند ایمیدازولیوم ، پیریدینیوم ، پیرولیدینیوم و فسفونیوم با شاخه های هیدروکربنی مختلف و آنیونهای مثل یونهای هالید ، (BF<sub>4</sub> تترافلوروبرات ) ، (PF<sub>6</sub> هگزا فلوروفسفات ) ، (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N بیس تری فلورومتیل سولفونیل ایمید ( و ... در ساختمان مایعات یونی بکار می روند.

دستیابی به تکنولوژی های نوین جهت جایگزینی مواد شیمیایی پر مصرف در صنعت به منظور کاهش آلاینده ها ، حذف مسائل خوردگی و کاهش مصرف انرژی همواره مورد توجه خاص قرار داشته است. با توجه به ویژگیهای مطلوب مایعات یونی تحت عنوان حلال های سبز ، دستیابی به دانش فنی ساخت آنها به عنوان ترکیبات با ارزش افزوده بسیار بالا از یک سو و استفاده از آنها در فرایند تصفیه گازهای طبیعی به صورت یک

محیط بدون آلاینده و حذف خوردگی جهت جذب گازهای اسیدی به منظور جایگزین مناسبی برای آمین ها از سوی دیگر مطرح است که بر این اساس کاهش مصرف انرژی در صنایع گاز و افزایش ظرفیت تولید پالایشگاههای گاز مورد توجه قرار گرفته است . به علاوه دستیابی به محصولات شیمیائی و پتروشیمی با خلوص و ارزش افزوده بالاتر با استفاده از محیط مایعات یونی از اهمیت بالائی برخوردار است.

ناچیز بودن فشار بخار این ترکیبات کاربرد آنها را به عنوان جایگزین حلالهای فرار آلی ، بدون وجود مسائل زیست محیطی و خوردگی افزایش می دهد. طبیعت ضد آتشگیر بودن آنها ریسک را برای انجام فرآیندهای شیمیائی قابل اشتعال به حداقل می رساند.

## **1-1- مزایای مایعات یونی**

ترکیبهای آلی فرار به سختی از محصولات واکنش مورد نظر جدا شده و به سختی بازیافت می گردند از بین بردن آنها نیز مستلزم صرف هزینه های زیاد بوده و اثرات زیان آوری بر روی محیط دارد در مقابل مایعات یونی خواص منحصر بفرد و مثبتی دارند که موجب شده محققان هرچه بیشتر به استفاده از این حلال ها بجای حلال های آلی گرایش داشته باشند . از جمله این ویژگی ها میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

1) مایعات یونی، بدلیل داشتن فشار بخار پایین وعدم فراریت نقش آلایندهی ندارند.  
2) مایعات یونی، پایداری گرمایی زیادی دارند و در دماهای بالا دچار تجزیه و تغییر ماهیت نمی شوند . این ویژگی موجب می گردد ، جداسازی محصول از حلال با سهولت بیشتری صورت گرفته قابلیت بازیافت آنها افزایش یابد

3) از دیدگاهی دیگر، بسیاری از حلال های آلی یا معدنی ماهیت آتشگیری دارند از این رو ریسک انجام فرایندهای شیمیائی در این نوع حلال ها، بسیار بالاست در حالیکه مایعات یونی آتشگیر نبوده ومحیطی ایمن برای انجام واکنشها فراهم می نمایند .

4) مایعات یونی، قادرند محدوده وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی را در خود حل کنند. از آنجائی که تغییر آنیون و کاتیون ها سبب ایجاد تغییر در خواص فیزیکی آنها می شود دامنه کاربردی آنها بسیار وسیع است .

5) یکی از جالبترین ویژگی های مایعات یونی ، این است که آنها این قابلیت را دارند که برای هر نوع واکنش خاص طراحی شوند. خواصی از قبیل چگالی، نقطه ذوب، امتزاج پذیری با آب و سایر حلالها ، گرانیروی، قطبیت، خصلت اسیدوباز، قابلیت کئوردینه شدن با تغییر آنیون ها و کاتیون ها تغییر می کند بنابراین با انتخاب مناسب جزء کاتیون و یا آنیون میتوان حلال مناسب برای واکنش مورد نظر را سنتز کرد برای مثال حلالیت یک مایع یونی در آب با تغییر گروه آلکیل روی جزء کاتیون دچار تغییر می شود . با افزایش طول زنجیر آلکیلی حلالیت در آب به علت افزایش آبگریزی کاتیون کاهش و قابلیت انحلال ترکیبات آلی و ناقطبی افزایش می یابد تغییر آنیون نیز بطور چشمگیری بر خواص شیمیایی و فیزیکی این ترکیبات موثر است نمک های متشکل از کاتیون ایمیدازولیوم با آنیونهای هالید ، استات ، نترات و تری فلورواستات با آب امتزاج پذیرند و در حالیکه نمکهای همین کاتیونها با آنیون هایی مانند (هگزا فلورو فسفات ) یا (بیس تری فلورو و متیل سولفونیل ) امتزاج ناپذیر و نمک های ایمیدازولیوم با تترافلوروبورات بسته به استخلاف های روی جزء کاتیون میتوانند امتزاج پذیر یا امتزاج ناپذیر باشند .

## 2-1- تاریخچه معادله حالت:

در طی سالهای اخیر، معادله حالت، ابزاری برای ارتباط و پیش بینی خواص ترمودینامیک سیالات بوده و همان طور که برای مواد خالص به کار می رود برای مخلوط آنها نیز به کار برده می شود. مهمترین استفاده معادله حالت، پیش بینی خواص ترمودینامیکی حالت های گازی و مایع مواد می باشد. یکی از ساده ترین معادلات حالت برای نیل به رسیدن به این هدف، قانون گاز ایده آل می باشد. هرچند که این معادله به طور فزاینده ای در فشارهای بالا و دماهای پایین انحراف زیادی نشان می دهد و نمی تواند تراکم گاز به مایع را پیش بینی کند، بنابراین معادلات حالت دیگری برای گازها و مایعات توسعه پیدا کرده اند، به طوریکه در محدوده وسیعی از فشار و دما دارای دقت بالایی می باشند.

یک معادله حالت دقیق که شکل تحلیلی از رفتار حجمی سیالات است و اغلب برای استفاده در محاسبات مطلوب و مورد نیاز است در شکل کلی به صورت زیر نشان داده میشود:

$$F(V_m, P, T) = 0 \quad (1-1)$$

در این رابطه  $V_m$  حجم مولی،  $P$  فشار،  $T$  دما می باشد. بر اساس آزمایشهای زیادی که بر روی گازها انجام شده، مشخص گردیده است که فشار، حجم، دما و مقدار ثابت عمومی گازها طبق این رابطه با هم ارتباط دارند  $PV = nRT$  این رابطه، معادله حالت گاز کامل نامیده می شود.

تمام گازها با کاهش فشار به طور فزاینده ای از این معادله تبعیت می کنند. چون معادله حالت گاز کامل تنها در محدوده کوچکی از دما و فشار قابل استفاده است به همین منظور برای توصیف رفتار سیالات در محدوده وسیع تری از فشار و دما معادله حالت های تجربی و نیمه تجربی که نتایج بهتری دارند پیشنهاد شده است. معادلات حالت را می توان به سه گروه تقسیم بندی کرد :

1) تجربی<sup>۱</sup>

2) نیمه تجربی<sup>۲</sup>

3) نظری<sup>۳</sup>

اغلب معادلات حالت نیمه تجربی هستند و دارای ضرایبی می باشند که از طریق اطلاعات تجربی به دست می آیند.

### 1-3- معادلات حالت تجربی

این معادلات عموماً شامل تعداد زیادی از پارامترهای ویژه هستند. این پارامترها عمومیت و معنای فیزیکی کمتری دارند و از طریق تطبیق معادله حالت با داده های تجربی بدست می آیند. این معادلات به طور نوعی برای یک سیال به خصوص یا گروه کوچکی از سیالات طراحی شده اند. این دسته از معادلات برای سیال مورد نظر، تحت شرایط مربوطه با دقت بالایی عمل می کنند. در زیر تعدادی از آنها را نام می بریم:

1) معادله حالت بتی-بریڈجمن<sup>۴</sup> [1]

2) معادله حالت بندیکت-وب-رابین<sup>۵</sup> [2]

3) معادله حالت تیت<sup>۶</sup> [3]

---

<sup>1</sup> empirical

<sup>2</sup> semi empirical

<sup>3</sup> theoretical

<sup>4</sup> Beattie-Bridgeman

<sup>5</sup> Benedict-Webb-Rubin(BWR)

<sup>6</sup>Tait



4) معادله حالت مورگان<sup>1</sup> [3]

5) معادله حالت ویریا<sup>2</sup> [4]

### 1-4- معادله حالت ویریا:

یکی از معادلات حالت تجربی مورد توجه معادله حالت ویریا می باشد:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \quad (1-2)$$

$$B = -V_c \quad (1-3)$$

$$C = \frac{V_c^2}{3} \quad (1-4)$$

در اینجا  $V_c$  حجم بحرانی میباشد. این معادله برای محاسبه دمای بویل کاربرد دارد:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (1-5)$$

### 1-5- معادلات حالت نیمه تجربی:

این معادلات از ادغام محاسبات نظری و داده های تجربی حاصل می شوند. معادلات نیمه تجربی معمولا

دقت بالا و کاربردهای وسیع تری دارند. در ادامه به چند مورد از آنها که بیشترین استفاده را در تعیین خواص

ترمودینامیکی داشته اند اشاره می شود:

---

<sup>1</sup>Murnaghan

<sup>2</sup>Virial

1) معادله حالت واندر والس<sup>1</sup> [5]

2) معادله حالت ردلیچ-وانگ<sup>2</sup> [6]

3) معادله حالت سواو-ردلیچ-وانگ<sup>3</sup> [7]

4) معادله حالت پنگ-رابینسون<sup>4</sup> [8]

5) معادله حالت فولر<sup>5</sup> [9]

### 1-6- معادله حالت نظری:

این دسته از معادلات از طریق اصول نظری و محاسبات تئوری [10 و 11] حاصل شده اند و عموماً تعداد پارامترهای قابل تنظیم کمتری دارند اما به دلیل پیچیدگی و محدودیت در مدل های پتانسیل بین مولکولی، از جنبه های کاربردی کمتری برخوردارند. یکی از معادلات حالت نظری مورد توجه معادله حالت ایسم<sup>6</sup> می باشد که در فصل بعد به آن اشاره خواهیم کرد.

### 1-7- مروری بر تحقیقات پیشین:

معادلات حالت ابزاری قوی در طراحی فرآیندهای مهندسی شیمی به شمار می روند. که از آنها در پیش بینی رفتار فازی و ترمودینامیکی سیالات چه به صورت خالص و چه مخلوط بر روی دامنه وسیعی از دما و فشار استفاده می شوند . بسیاری از معادلات حالتی که توسط مهندسی شیمی استفاده می شوند فاقد مفاهیم

---

<sup>1</sup>Van der walls

<sup>2</sup>Redlich-Kwong(RK)

<sup>3</sup>Soave-Redlich-Kwong(SRK)

<sup>4</sup>Peng-Robinson(PR)

<sup>5</sup>Fuller

<sup>6</sup>ISM

مولکولی می باشند در حالیکه فشار یک مجموعه کلی از مولکولها ناشی از برهمکنش های دافعه و جاذبه نیروهای بین مولکولی است . بر همین اساس طی سالهای گذشته معادله حالت هایی بر پایه اصول نظری و محاسباتی طراحی شده اند که به عنوان مثال در یکی از این موارد مولکولها را مطابق نظریه های اختلال در مکانیک آماری به صورت کره های سخت در نظر می گیرند به طوریکه نیروهای دافعه به عنوان نیروی غالب ، برای بر همکنش بین مولکولی در نظر گرفته می شود. امروزه در صنعت از معادله حالت هایی استفاده می شوند که حاصل تصحیحاتی روی معادله وان در والس می باشند از جمله معادله حالت پنگ -رابینسون [8] که به دلیل توانایی بالا در پیش بینی تعادلات بخار -مایع امروزه بسیار مورد توجه است. معادله حالت واندر والس نخستین معادله برای پیش بینی همزمان مایع -بخار می باشد . سپس معادله حالت ردلیچ-وانگ [6] صحت معادله حالت واندر والس را با در نظر گرفتن وابستگی دمایی برای جمله مربوط به جاذبه بهبود بخشید. سواو [7] ، پنگ و رابینسون [8] اصلاحات بیشتری را برای معادله ردلیچ -وانگ برای پیش بینی صحیح تر فشار بخار دانسیته مایع و نسبت های تعادلی اعمال کردند.

کارناهان و استارلینگ<sup>1</sup> [12] گوگنهم<sup>2</sup> [13] و بابلیک<sup>3</sup> [14] جمله مربوط به دافعه را در معادله حالت

واندر والس بهبود بخشیدند صحت آنها را برای سیال کره سخت به دست آوردند. کرسترفراکس و فرانک<sup>4</sup>

[15] هر دو عبارت مربوط به دافعه و جاذبه را در معادله حالت واندر والس بهبود دادند.

---

<sup>1</sup>Carnahan&Starling

<sup>2</sup>Guggenheim

<sup>3</sup>Boublik

<sup>4</sup>Christoforakos&Frank

## 8-1- معادله حالت وان در والس:

تاریخچه معادله حالت بسیار قدیمی است و به معادله واندروالس [ 16 ] مربوط می شود:

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{kT} \quad (6-1)$$

در این معادله P فشار ،  $\rho = N/V$  دانسیته ،  $kT$  انرژی گرمایی به ازاء هر مولکول ،  $a, b$  ثابت های مربوط به سیال هستند. معادله فوق نیز می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (7-1)$$

در این معادله  $V_m$  حجم مولی می باشد. عبارت  $a/V_m^2$  نشانگر نیروهای جاذبه بین مولکولی با برد بلند و  $b$  نمایش اثر نیروهای دافعه با برد کوتاه است. معادله حالت واندروالس اولین معادله حالت کاربردی برای فازهای گازی و مایع به شمار می رود. این معادله دارای دو ویژگی مهم می باشد:

این معادله به صورت یک چند جمله ای خطی درجه سه بر حسب حجم یا دانسیته است به طوریکه به صورت عددی قابل حل می باشد.

پارامترهای  $a, b$  با استفاده از شرایط بحرانی زیر تعیین می شوند:

$$\frac{\partial P}{\partial V_m} = \frac{\partial^2 P}{\partial^2 V_m} = 0 \quad \text{at} \quad T = T_c \quad (8-1)$$

که نهایتاً ثابتهای  $a, b$  به صورت توابعی از دمای بحرانی ،  $T_c$  و فشار بحرانی  $P_c$  به صورت زیر بدست می آیند: