

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

پیش بینی دانسیته و حجم مولی برای مواد خالص با استفاده از
معادلات حالت مکانیک آماری

استاد راهنما:

دکتر بهزاد حقیقی

استاد مشاور:

دکتر محمد مهدی پاپری

استاد مشاور
تسبیح پورک

نگارش:

علی رضا ضابطی

۱۳۸۸/۱۲/۲

مهرماه ۱۳۸۷

۱۳۴۱۳۹



تاریخ:
شماره:
پیوست:

صور تجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد علیرضا ضابطی
به شماره دانشجویی: ۸۵۱۳۱۰۹۰۸۷ رشته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک دانشکده: علوم دانشگاه بیرجند
تحت عنوان:

"پیش بینی دانسیته و حجم مولی برای مواد خالص با استفاده از معادلات حالت مکانیک آماری"

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۰ روز: یکشنبه مورخ: ۸۷/۷/۲۸

با حضور اعضای محترم جلسه دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	سمت
	دانشیار	آقای دکتر بهزاد حقیقی	استاد راهنما
	استادیار	آقای دکتر محمد مهدی پاپری	استاد مشاور
	استادیار	آقای دکتر حسین فرسی	داور اول
	استادیار	آقای دکتر علی نیک اختر	داور دوم
	دانشیار	آقای دکتر ابراهیم قیامتی	نماینده تحصیلات تکمیلی

نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۲۰) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸) ۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹-۱۶) ۳- خوب (۱۵/۹۹-۱۴) ۴- قابل قبول (۱۳/۹۹-۱۲)

کلیه حقوق اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و ... از
پایان نامه کارشناسی ارشد یا رساله دکتری برای دانشگاه بیرجند محفوظ
است. نقل مطالب با ذکر ماخذ بالامانع است.

تقدیم به :

پدر و مادر گرامی ام و کلیه کسانی که در دوران تحصیل همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده اند.

در ابتدا از زحمات اساتید محترم و دانشجویان صمیمی و مهربان دانشگاه بیرجند و به خصوص استاد ارجمند جناب آقای دکتر حقیقی که با راهنمایی های خود راهگشای اینجانب بوده اند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از آقای دکتر پاپری که مسئولیت مشاوره در کارهای اینجانب را داشته اند سپاسگذارم.

از اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر فرسی و جناب آقای دکتر نیک اختر که به عنوان استاد مدعو قبول زحمت فرموده و مسئولیت داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند سپاسگذاری می کنم.

چکیده:

در این پایان نامه، با استفاده از معادله حالت ایپم سانگ میسون دانسیته الکان های نرمال از متان تا دکان و الکل های نرمال از متانول تا هپتانول محاسبه گردید. برای محاسبه ضریب دوم ویریاال مورد استفاده در این معادله حالت از پتانسیل بین مولکولی لِنارد-جونز (۶-۱۲) استفاده گردید.

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

فهرست مطالب

۷	فصل اول معادله حالت
۸-۱	۱- مقدمه
۹	۲-۱ دیدگاه تاریخی
۱۵	۳-۱ انواع معادلات حالت
۱۵	۱-۳-۱ معادلات حالت تجربی
۱۶	۲-۳-۱ معادلات حالت نظری
۱۶	۴-۱ معادله حالت ویریا
۱۷	۱-۴-۱ وابستگی دمایی ضرایب ویریا
۱۷	۲-۴-۱ نتیجه اساسی در مورد ضریب دوم ویریا
۱۸	۵-۱ معادلات بر مبنای نظریه واندروالسی تعمیم یافته
۲۰	۶-۱ آزمون معادله حالت
۲۱	۱-۶-۱ روش استفاده از منحنی های وارونگی ژول-تامسون
۲۱	۲-۶-۱ روش بهره گیری از برخی ضابطه مندی ها در سیالات
۲۲	۷-۱ کاربرد
۲۴	فصل دوم پریشیدگی و توابع پتانسیل بین مولکولی
۲۵	۱-۲ مکانیک آماری و تابع توزیع احتمال
۲۶	۲-۲ تابع توزیع شعاعی
۲۷	۳-۲ انواع توابع پتانسیل بین مولکولی (الگوهای پتانسیل بین مولکولی)
۲۸	۱-۳-۲ پتانسیل کره سخت
۲۹	۲-۳-۲ پتانسیل کره نرم
۲۹	۳-۳-۲ پتانسیل چاه مربعی
۳۰	۴-۳-۲ پتانسیل چاه مثلثی
۳۱	۵-۳-۲ پتانسیل ساترلند
۳۲	۶-۳-۲ پتانسیل چاه دوزنقه ای
۳۳	۷-۳-۲ پتانسیل چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند

۳۳.....	۸-۳-۲ پتانسیل لنارد- جونز (۶-۱۲).....
۳۴.....	۹-۳-۲ پتانسیل باکینگهام.....
۳۵.....	۱۰-۳-۲ پتانسیل مای (n,m) Mie.....
۳۵.....	۴-۲ مقدمه ای بر نظریه پریشیدگی.....
۳۶.....	۵-۲ نظریه پریشیدگی از دیدگاه مکانیک آماری.....
۳۷.....	۶-۲ نظریه بارکر- هندرسون (BarKer-Henderson).....
۳۸.....	۷-۲ نظریه چندلر- ویکز- اندرسن (Chandler- WeeKs- Andersen).....
۴۰.....	فصل سوم معادله حالت ایهم سانگ میسون.....
۴۱.....	۱-۳ مقدمه.....
۴۱.....	۲-۳ معادله حالت ایهم - سانگ - میسون (ISM).....
۴۷.....	۳-۳ برآورد پارامترهای وابسته به دما.....
۴۷.....	۴-۳ مقایسه اجزای معادله حالت ISM با معادلات اصلاح یافته واندروالس.....
۴۷.....	۱-۴-۳ معادله سوآو- ردلیخ - کوانگ (SRK).....
۴۸.....	۲-۴-۳ معادله پنگ - رایسون.....
۴۸.....	۳-۴-۳ معادله درن - پرازیتز.....
۴۹.....	۵-۳ کارآیی معادله حالت ISM برای سیالات مولکولی.....
۵۰.....	۶-۳ محدودیت های قاعده حالات متناظر: منطقه بحرانی و منطقه دو فازی.....
۵۲.....	۷-۳ کاربرد معادله ISM در سامانه های خالص.....
۵۲.....	۸-۳ کاربردهای معادله ISM.....
۵۴.....	فصل چهارم پیش بینی داده های PVT به کمک معادله حالت ISM.....
۵۵.....	۱-۴ مقدمه.....
۵۵.....	۲-۴ محاسبه پارامتری وابسته به دما.....
۵۶.....	۳-۴ محاسبه پارامتر تعدیلی.....
۵۶.....	۴-۴ شرح مختصری از برنامه کامپیوتری.....

٥٧ ٤-٥ الكان ها

٥٧ ٤-٦ الكل ها

٥٨ ٤-٧ بحث و نتیجه گیری

فهرست جداول، نمودارها و پیوست ها

- جدول (۱-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم متان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۵۹
- جدول (۲-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم اتان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۶۱
- جدول (۳-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم پروپان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۶۶
- جدول (۴-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم بوتان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۷۱
- جدول (۵-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم پنتان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۷۴
- جدول (۶-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم هگزان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۷۵
- جدول (۷-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم هپتان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۷۷
- جدول (۸-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم اکتان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۷۸
- جدول (۹-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم نونان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۸۰
- جدول (۱۰-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم دکان خالص نسبت به مقادیر تجربی ۸۳
- جدول (۱۱-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم متانول خالص نسبت به مقادیر تجربی ۸۵
- جدول (۱۲-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم اتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی ۹۰
- جدول (۱۳-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم ۱-پروپانول خالص نسبت به مقادیر تجربی ۹۳
- جدول (۱۴-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم ۱-بوتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی ۹۶
- جدول (۱۵-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم ۱-پنتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی ۱۰۰
- جدول (۱۶-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم ۱-هگزانول خالص نسبت به مقادیر تجربی ۱۰۴
- جدول (۱۷-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی و حجم ۱-هپتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی ۱۰۸
- شکل (۱-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای متان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۱

- شکل (۲-۴): منحنی فشار- حجم متان در دماهای مختلف ۱۱۱
- شکل (۳-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای اتان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۲
- شکل (۴-۴): منحنی فشار- حجم اتان در دماهای مختلف ۱۱۲
- شکل (۵-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای پروپان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۳
- شکل (۶-۴): منحنی فشار- حجم پروپان در دماهای مختلف ۱۱۳
- شکل (۷-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای بوتان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۴
- شکل (۸-۴): منحنی فشار- حجم بوتان در دماهای مختلف ۱۱۴
- شکل (۹-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای پنتان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۵
- شکل (۱۰-۴): منحنی فشار- حجم پنتان در دماهای مختلف ۱۱۵
- شکل (۱۱-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای هگزان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۶
- شکل (۱۲-۴): منحنی فشار- حجم هگزان در دماهای مختلف ۱۱۶
- شکل (۱۳-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای هپتان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۷
- شکل (۱۴-۴): منحنی فشار- حجم هپتان در دماهای مختلف ۱۱۷
- شکل (۱۵-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای اکتان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۸
- شکل (۱۶-۴): منحنی فشار- حجم اکتان در دماهای مختلف ۱۱۸
- شکل (۱۷-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای نونان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۱۹
- شکل (۱۸-۴): منحنی فشار- حجم نونان در دماهای مختلف ۱۱۹
- شکل (۱۹-۴): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای دکان خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۰
- شکل (۲۰-۴): منحنی فشار- حجم دکان در دماهای مختلف ۱۲۰

- شکل (۴-۲۱): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای متانول خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۱
- شکل (۴-۲۲): منحنی فشار-حجم متانول در دماهای مختلف ۱۲۱
- شکل (۴-۲۳): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای اتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۲
- شکل (۴-۲۴): منحنی فشار-حجم اتانول در دماهای مختلف ۱۲۲
- شکل (۴-۲۵): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای ۱-پروپانول خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۳
- شکل (۴-۲۶): منحنی فشار-حجم ۱-پروپانول در دماهای مختلف ۱۲۳
- شکل (۴-۲۷): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای ۱-بوتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۴
- شکل (۴-۲۸): منحنی فشار-حجم ۱-بوتانول در دماهای مختلف ۱۲۴
- شکل (۴-۲۹): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای ۱-پنتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۵
- شکل (۴-۳۰): منحنی فشار-حجم ۱-پنتانول در دماهای مختلف ۱۲۵
- شکل (۴-۳۱): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای ۱-هگزانول خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۶
- شکل (۴-۳۲): منحنی فشار-حجم ۱-هگزانول در دماهای مختلف ۱۲۶
- شکل (۴-۳۳): میزان انحراف مقادیر محاسبه شده چگالی برای ۱-هپتانول خالص نسبت به مقادیر تجربی آن ۱۲۷
- شکل (۴-۳۴): منحنی فشار-حجم ۱-هپتانول در دماهای مختلف ۱۲۷
- پیوست "الف" ۱۲۸
- پیوست "ب" ۱۲۹
- پیوست "ج" ۱۳۱
- مراجع: ۱۳۹

فصل اول

معادله حالت

۱-۱ مقدمه

برای دانستن خواص ترمودینامیکی سامانه^۱ و پیش بینی خواص سیالات معادله حالت لازم است. معادله حالت یک سیال، رابطه ریاضی بین فشار، حجم، دما و تعداد مولکول های در حال تعادل می باشد که از طریق آن می توان به پیش گوئی دقیقی از خواص آن سیال دست یافت.

یک معادله حالت مناسب باید سه شرط داشته باشد:

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

ب- تعداد پارامترهای قابل تنظیم آن کم و از نظر فیزیکی دارای مفهوم باشند.

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

ساده ترین معادله حالت، معادله حالت گاز کامل $PV=nRT$ است که تلفیقی از قانون بویل-ماریوت و شارل-گیلوساک است. در حد چگالی پایین رفتار همه گازها شبیه رفتار گاز کامل می شود و از معادله گاز کامل تبعیت می کند. تحت این شرایط پتانسیل برهم کنش بین مولکولی نادیده گرفته می شود. معنی فیزیکی آن، این است که ذرات هیچ گونه پتانسیل جاذبه-دافعه بین مولکولی را احساس نمی کنند اما این یک فرض غیر واقعی است چرا که تحت هر شرایطی بر هم کنش های بین مولکولی وجود دارد.

در چگالی های بالا گازها از رفتار گاز کامل انحراف نشان می دهند چرا که فاصله بین مولکولی کاهش یافته در نتیجه هر مولکول تحت تاثیر نیروهای جاذبه و دافعه مولکول های همسایه قرار می گیرد.

اولین معادله حالتی که قادر بود به طور مناسبی رفتار فازهای گاز و مایع را نشان دهد، معادله واندروالس بود که در سال ۱۸۷۳ پیشنهاد شد. طبق فرضیات واندروالس مولکول ها دارای قطر محدود و معینی می باشند که باعث می شود تمام حجم ظرف در دسترس حرکات مولکولی قرار نگیرد این عمل موجب افزایش تعداد برخورد مولکول ها به دیواره ظرف می شود، در نتیجه فشار افزایش می یابد، از این رو حجم واقعی در دسترس مولکول ها برای حرکت، $V - b$ می باشد که b ثابت مشخصه هر سیال به خصوص است.

از طرف دیگر جاذبه بین مولکولی فشار را کاهش می دهد و می توان فرض کرد که فشار کاهش یافته در اثر جاذبه بین مولکولی مناسب با تعداد مولکول ها در واحد حجم بوده و لذا با حجم رابطه معکوس دارد بنابراین تصحیح مربوط به جاذبه بین مولکولی به صورت $-\frac{a}{V_m^2}$ خواهد بود. با این فرض اضافی که حجم در دسترس و تصحیح فشاری مربوط به جاذبه بین مولکولی از قانون گاز کامل تبعیت می کنند داریم:

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

که معادله دو پارامتری بر حسب فشار به صورت زیر خواهد بود:

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

دو عبارت سمت راست به سهم دافعه و جاذبه در فشار بر می گردد. جداسازی عبارات مربوط به دافعه و جاذبه برای نشان دادن خواص سیالات بسیار مناسب است. در واقع این مطلب مبنای نظریه واندروالس تعمیم یافته است.

معادله واندروالس اولیه دو جنبه قابل توجه دارد که محاسبات را تسهیل می نماید. اول این که می توان این معادله را به صورت یک چند جمله ای مکعبی بر حسب حجم نوشت، لذا می توان حجم یا چگالی را با توجه به آن به دست آورد. این جنبه در مورد سایر معادلات حالت مکعبی دیگر نیز صادق است.

دوم این که دو پارامتر b, a را می توان با اعمال شرایط و قیود بحرانی به دست آورد:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 \quad (3-1)$$

با عملیات جبری ساده می توان نشان داد که پارامترهای معادله واندرالس بر حسب توابعی از فشار و دمای بحرانی به دست می آیند:

$$b_c = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad a_c = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4-1)$$

این مقادیر به طور مناسبی - نه کاملاً دقیق - در سایر نواحی $P-V-T$ نیز صادق اند.

محققین زیادی بر روی معادله واندرالس تحقیق کرده و به کارایی آن بهبود بخشیده اند. در سال ۱۸۸۱ کلازیوس^[۱] حجم مربوط به عبارت جاذبه در معادله واندرالس را با $V_m + C$ تعویض نمود و معادله حالات سه پارامتری به شکل زیر به دست آورد:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{(V_m + C)^2} \quad (5-1)$$

در سال ۱۸۹۹ برتوله^۲ معادله با پارامتر جاذبه ای وابسته به دما به صورت $a_T = \frac{a}{T}$ ارائه کرد.

در نیمه اول قرن بیستم، معادله واندرالس و معادلات اصلاح شده بر مبنای آن توسط معادله ویریال^۴ و اصلاحات تجربی مربوط به آن جایگزین شدند^[۲]. از دیدگاه نظری، مبنای آماری معادله ویریال مستحکم تر به نظر می رسد.

در همین زمان، معادلات نوع ویریال تجربی نظیر معادله حالت بندیکت - وب^۵ - رویین^۵ به طور مؤثری در مورد سیالات خالص و تا حدودی مکعبی گردید^[۲]. ردلیخ^۶ و کوانگک^[۳] اولین معادله مکعبی را ارائه کردند که برای مخلوطها نیز به کار رفته است^[۴]. معادله ردلیخ بر مبنای پدیده های حدی شرایط مرزی در چگالی های پایین و بالا به دست آمده است.

۱-Clausius

۲-Berthelot

۴-Virial

۵- Benedict-Web-Rubin

از معروفترین و کارآمدترین معادلات حالتی که تاکنون به دست آمده، به ترتیب

زمانی می توان به صورت اجمالی موارد زیر را اشاره کرد:

۱- معادله بویل^۶ و گیلوساک^۷

$$PV = RT \quad (۶-۱)$$

۲- معادله رانکین^{۱۰}

$$PV = RT - \frac{a}{TV} \quad (۷-۱)$$

۳- معادله ژول - تامسون^{۱۱}

$$PV = RT + \frac{aP}{T^2} \quad (۸-۱)$$

۴- معادله واندر وائلس^{۱۲}

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (۹-۱)$$

۵- معادله کلایزیوس

$$\left[P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right](V - b) = RT \quad (۱۰-۱)$$

۶- معادله والتر^{۱۳}

$$(P + f(T))Ve^{\frac{b}{V}} = RT \quad (۱۱-۱)$$

۷- معادله لاگرانژ^{۱۴}

$$P = \frac{aT}{b} \cdot \frac{\left(\frac{r}{b}\right)^2}{1 - \left(\frac{r}{b}\right)^3} - A \quad (۱۲-۱)$$

۸- معادله بولتزمن^{۱۵}

-
- ۶- Redlich
 - ۷- Kwang
 - ۸- Boyle
 - ۹- Gay Lussac
 - ۱۰- Rankine
 - ۱۱- Joule-Thomson
 - ۱۲- Van der waals
 - ۱۳- Walter
 - ۱۴- Lagrange
 - ۱۵- Boltzmann

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left[V - b + \frac{17}{32} \cdot \frac{b^2}{V}\right] = RT \quad (13-1)$$

۹- معادله آماتگات^{۱۶}

$$\left[P + \frac{V - T[a + m(V - b) + c(V - b)^{-1}]}{kV^{2.85} - a + n\sqrt{(-\beta)^2 + d^2}} \right] V = RT \quad (14-1)$$

۱۰- معادله دیترسی^{۱۷}

$$\left[P + \frac{a}{V^{\frac{5}{3}}} \right] (V - b) = RT \quad (15-1)$$

۱۱- معادله برتوله

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad (16-1)$$

۱۲- معادله مای

$$P = CRTe^{-\frac{Q}{RT}} \quad (17-1)$$

۱۳- معادله پلانک^{۱۸}

$$P = -\frac{kT}{\beta} \text{Log}\left(1 - \frac{\beta}{V}\right) - \frac{a}{V^2} \quad (18-1)$$

۱۴- معادله انس^{۱۹}

$$PV = \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^4} + \frac{D}{V^6} + \frac{E}{V^8} \quad (19-1)$$

۱۵- معادله دالتون

$$\left[\pi + \frac{3e^{2-\theta}}{\theta^2} \right] [\theta\phi - 1] = 8\theta \quad (20-1)$$

۱۶- معادله ردلیخ-کوانگ [۸۲۵]

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{aT^{-0.5}}{V(V + b)} \quad (21-1)$$

۱۷- معادله ویلسون^{۲۰}

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V(V + b)} \quad (22-1)$$

- ۱۶-Amagat
۱۷-Dieterici
۱۸-Planck
۱۹-Onnes
۲۰-Wilson

$$\alpha = T_r [1 + m(T_r^{-1} - 1)]$$

۱۸-معادله سوآو^{۲۱} [۸تا۵]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (۲۳-۱)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

۱۹-معادله پنگ-رابینسون^{۲۲}

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (۲۴-۱)$$

۲۰-معادله اسمیت-ونزل^{۲۳}

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + (1+3\omega)bV - 3\omega b^2} \quad (۲۵-۱)$$

۲۱-معادله هارمن-نپ^{۲۴}

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + cbV - (c-1)b^2} \quad (۲۶-۱)$$

۲۲-معادله هاین^{۲۵}

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + (b+c)V - bc} \quad (۲۷-۱)$$

۲۳-معادله پاتل - تجا^{۲۶}

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (۲۸-۱)$$

۲۴-معادله یو-لو^{۲۷}

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+4b) + c(V+b)} \quad (۲۹-۱)$$

۲۵-معادله تربل-بیشنوی^{۲۸}

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + (b+c)V - (bc+d^2)} \quad (۳۰-۱)$$

۲۶-معادله تیسن^{۲۹}

- ۲۱-Soave
 ۲۲-Peng-Robins
 ۲۳-Schmidt-Wenzel
 ۲۴-Harmens-Knapp
 ۲۵-Heyen
 ۲۶-Patel-Teja
 ۲۷-Yu-Lu
 ۲۸-Treble-Bishnoi
 ۲۹-Thiesen