

فصل 3:

تعیین خواص ترمودینامیکی از داده های حجمی

خواص ترمودینامیکی تعادل فاز:

❖ خالص

❖ مخلوط

قابل تعیین با محاسبات و اندازه گیریهای حرارتی و حجمی و شناسایی نوع مواد هستند .

1- اندازه گیریهای حرارتی (ظرفیتهای حرارتی) در يك فاز داده شده (جامد ، مایع ، گاز) ، اطلاعات مربوط به چگونگی تغییر برخی خواص ترمودینامیکی را بر اثر تغییر درجه حرارت به دست می دهد

2- اندازه گیری های حجمی ، اطلاعات مربوط به چگونگی تغییر خواص ترمودینامیکی را بر اثر تغییر فشار با چگالی در درجه حرارت ثابت به دست می دهد .

❖ بنابراین روش صحیح محاسبه فوگاسیته ها از خواص حجمی ، باید با این سؤال شروع شود که آنتالپی و آنتروپی در ترکیب و درجه حرارت ثابت ، چه ارتباطی با فشار دارند .



❖ از طرف دیگر ، پتانسیل شیمیایی نیز ممکن است بر حسب انرژی هلمهولتز بیان شود که در این حالت ، اولین سؤال باید این باشد که چگونه آنتروپی و انرژی در ترکیب و درجه حرارت ثابت ، با حجم مرتبط است .

3. 1 خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل P و T

❖ در درجه حرارت و ترکیب ثابت یکی از روابط ماکسول را – که اثر فشار را بر آنتالپی و آنتروپی به دست می دهد – می توانیم به کار ببریم :

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP \quad (1-3)$$

$$ds = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} dP \quad (2-3)$$

❖ ابتدا عبارتهایی برای انتالپی و آنترופی به دست می آید . سپس خواص دیگر از روی تعاریف انتالپی، انرژی هلمولتز و انرژی گیبس محاسبه می شود .

$$U = H - PV \quad (3-3)$$

$$A = H - PV - TS \quad (4-3)$$

$$G = H - TS \quad (5-3)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (6-3)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (7-3)$$

نتایج در معادلات (8-3) تا (14-3) داده شده است .

❖ خواص مقداري بر مبناي مولې ، با همان حروف كوچك (s ، h ، u ، v) ،
 (g ، a ،) نشان داده مي شود . در معادلات (10-3) تا (13-3) فشار P با
 واحد بار منظور مي شود .

$$U = \int_{\circ}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - PV + \sum n_i h_i^{\circ} \quad (8-3)$$

$$H = \int_{\circ}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP + \sum n_i h_i^{\circ} \quad (9-3)$$

$$S = \int_{\circ}^P \left[\frac{n_T R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - R \sum n_i \ln y_i P + \sum n_i S_i^{\circ} \quad (10-3)$$

$$A = \int_{\circ}^P \left[V - \frac{n_T RT}{P} \right] dP + RT \sum n_i \ln y_i P - PV + \sum n_i \left(h_i^{\circ} - TS_i^{\circ} \right) \quad (11-3)$$

$$G = \int_{\circ}^P \left[V - \frac{n_T RT}{P} \right] dP + RT \sum n_i \ln y_i P + \sum n_i \left(h_i^{\circ} - TS_i^{\circ} \right) \quad (12-3)$$

$$\mu_i = \int_{\circ}^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln y_i P + h_i^{\circ} - TS_i^{\circ} \quad (13-3)$$

❖ و سر انجام :

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (14-3)$$

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{که}$$

حجم جزئی مولی i است.

$$\varphi_i = 1$$

❖ (15-3)

$$V = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

❖ برای محاسبه انتگرالها در معادلات (3- 8) تا (3- 14) لازم است اطلاعات حجمی مورد نیاز ، نه تنها برای فشار P (که خواص ترمودینامیکی در آن خواسته شده است) بلکه برای کل محدوده فشار از 0 تا P در دسترس باشد.

❖ در معادلات (3- 8) تا (3- 11) ، کمیت V در حاصل ضرب PV ، حجم کل در فشار سیستم P در درجه حرارت و ترکیب داخل سیستم است . حجم V از معادله حالت (3- 15) به دست می آید .

❖ برای یک جزء خالص $\bar{v}_i = v_i$ و معادله (14-3) به صورت زیر ساده می شود:

$$RT \ln \left(\frac{f}{p} \right)_i = \int_{\circ}^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dp \quad (16-3) \quad \text{❖}$$

❖ معادله (16-3) معمولاً به شکل معادله زیر بیان می شود:

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right)_i = \int_{\circ}^P \frac{Z - 1}{P} dp \quad (17-3) \quad \text{❖}$$

❖ که Z ضریب تراکم پذیری ، از رابطه زیر تعیین می شود

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (18-3) \quad \text{❖}$$

معمولاً لازم است برآوردی از رفتار حجمی از روی اطلاعات محدود آزمایشگاهی صورت گیرد . متأسفانه معادله حالت معتبر عمومی (که برای تعداد زیادی از مواد خالص و مخلوط‌هایشان ، در دامنه ی وسیع از شرایط ، شامل حالت متراکم ، کاربرد داشته باشد) وجود ندارد . زیرا معادله حالت خوب و مفید ، فقط برای دسته محدودی از مواد ، در شرایطی محدود وجود دارد ؛

اگرچه این معادلات ، تقریباً همیشه به صورت فشار – صریح به جای حجم – صریح می باشند . در نتیجه لازم است استنتاج توابع ترمودینامیکی ، بر حسب متغیرهای مستقل اما کمتر مناسب V و T بیان شود . پیش از پایان این بخش اجازه دهید به طور مختصر ، چند خصوصیت معادله (3-14) را مطرح کنیم .

❖ ابتدا فوگاسیته جزء i را در مخلوطی از گازهای ایده آل در نظر می گیریم . در این حالت ، معادله حالت به صورت زیر است :

$$V = \frac{(n_1 + n_2 + \dots)RT}{P} \quad (19-3) \quad \text{❖}$$

❖ و حجم جزئی مولی i :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \frac{RT}{P} \quad (20-3) \quad \text{❖}$$

❖ جایگذاری در معادله (3- 14) نتیجه می دهد :

$$f_i = y_i P \quad (21-3) \quad \text{❖}$$

❖ اکنون اجازه دهید فرض کنیم ، مخلوط گازی در تمامی فشارهای بیشتر از فشار مورد نظر، از **قانون آماگات** پیروی می کند . قانون آماگات بیان می کند که در فشار و درجه حرارت ثابت ، حجم مخلوط ، تابعی خطی از تعداد مولها است :

$$V = \sum n_i V_i \quad (22-3) \quad \text{❖}$$

❖ راه دیگر برای بیان قانون آماگات این است که بگوییم : اجزا در فشار و درجه حرارت ثابت ، به صورت هم مقیاس ، یعنی بدون تغییر در حجم کل ، مخلوط می شود . اگر هیچ تغییری در حجم وجود نداشته باشد ، **حجم جزئی مولی هر جزء ، باید معادل حجم مولی آن در حالت خالص باشد** . این برابری با قانون آماگات اثبات می شود .

❖ با مشتق گیری از معادله (22-3) داریم :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = v_i \quad (23-3) \quad \text{❖}$$

❖ با جایگذاری در معادله (14-3) نتیجه به صورت زیر است :

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_{\circ}^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (24-3) \quad \text{❖}$$

❖ قاعده فوگاسیته لوییس ، به صورت منحصر به فردی ساده است و بنابراین به طور گسترده ای برای سنجش فوگاسیته های اجزا در مخلوطهای گازی به کار می رود.

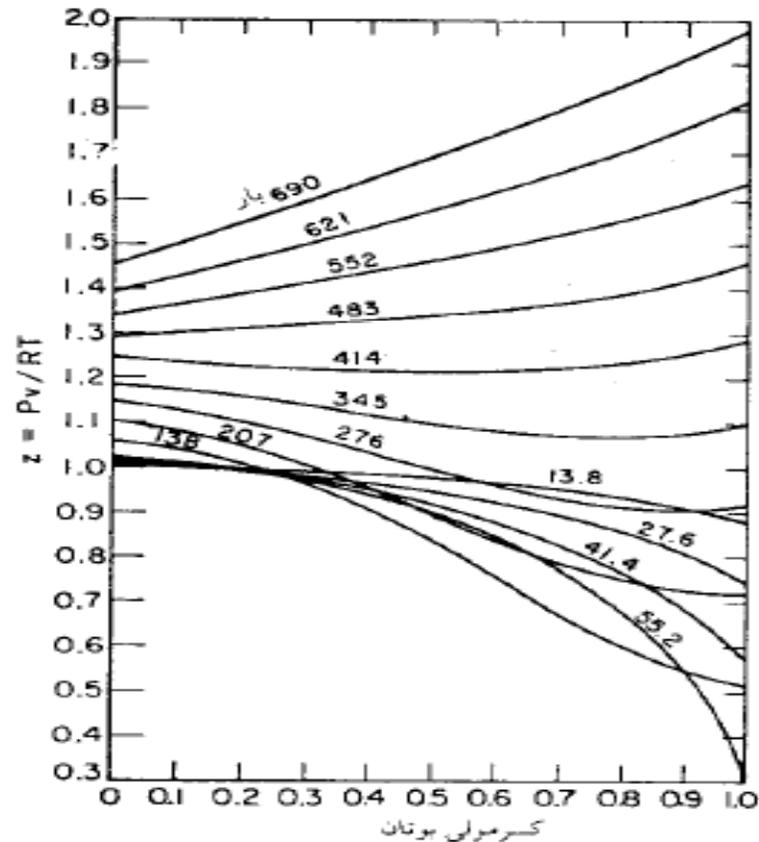
برای مثال ، اطلاعات حجمی سیستم نیتروژن / بوتان در $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ – که در شکل 1-3 آمده است ، نشان می دهد که در 690 بار ، حجم مولی مخلوط ، تقریباً تابعی از نوع خط راست از جزء مولی است.

بنابراین در نگاه اول ممکن است اشتباهاً برای این سیستم نتیجه بگیریم که در فشار 690 بار و $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، قاعده فوگاسیته لوییس تقریب خوبی از فوگاسیته های اجزای مخلوط را بدست می دهد .

در حالی که نگاه دوم نشان می دهد این نتیجه گیری قابل توجیه نیست ، زیرا قاعده فوگاسیته لوییس ، جمع پذیری حجمها را – نه تنها در فشار مورد نظر ، بلکه در تمامی محدوده فشار از 0 تا P- مفروض می گرفت .

شکل 1-3 نشان می دهد که در فشارهای کمتر از حدود 345 بار ، رفتار حجمی به طور مشخصی از جمع پذیری منحرف می شود .

❖ همان طور که در معادله (3-14) نشان داده شد، حجم جزئی مولی بخشی از یک انتگرال است در نتیجه، هر فرضی که برای در نظر گرفته می شود، نه تنها در حد بالایی ، بلکه در تمامی دامنه انتگرال باید حفظ گردد . شکل(3-1)



❖ مثال:

❖ فوگاسیته جزء 1 را برای معادله واندروالس از معادله (3-14) به دست آورید؟

می دانیم معادله واندروالس به صورت زیر است:

$$Pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) P \quad \text{❖ (25-3)}$$

❖ a و b ثابت های واندروالس در مخلوط است . به منظور محاسبه فوگاسیته از طریق معادله (3 – 14) ، ابتدا باید بیانی برای حجم جزیی مولی پیدا کنیم ؛ برای این منظور ، معادله (25-3) بر حسب مبنای کل (به جای مبنای مولی) ، با جانشین سازی بازنویسی می شود :

$$V = \frac{n_T RT}{P} + n_T b - \frac{n_T a}{RT} \quad \text{❖ (26-3)}$$

❖ زیرنویسهای 1 و 2 را برای دو جزء در نظر می گیریم . مشتق گیری از معادله (26-3) نسبت به n_1 نتیجه می دهد :

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P} + \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_1} - \frac{1}{RT} \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_1} \quad (27-3) \quad \text{❖}$$

❖ اکنون باید قاعده ای برای اختلاط مشخص کنیم ، یعنی رابطه ای که شرح دهد چگونه ثابتهای a و b در مخلوط به ترکیب وابسته است . از قواعد اختلاطی که نخستین بار واندروالس پیشنهاد کرد ، استفاده می کنیم :

$$a = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} + y_2^2 a_2 \quad (28-3) \quad \text{❖}$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \quad (29-3) \quad \text{❖}$$

❖ بنابراین حجم جزئی مولی برای جزء 1 به صورت زیر است :

❖ (30-3)

$$\bar{v}_1 = \frac{RT}{P} + b_1 - \frac{1}{RT} \frac{n_T(2n_1a_1 + 2n_2\sqrt{a_1a_2}) - n_T^2a}{n_T^2}$$

❖ در مشتق گیری لازم است به یاد داشته باشیم که n_2 ثابت می ماند و n_T نمی تواند ثابت بماند. بازآرایی جبری و جایگزینی بعدی در معادله (3 – 14) ، نتیجه مطلوب را به دست می دهد :

❖ (31-3)

$$\varphi_1 = \exp\left\{ \left[b_1 - \frac{a_1}{RT} \right] \frac{P}{RT} \right\} \exp\left\{ \frac{[a_1^{0.5} - a_2^{0.5}]^2 y_2^2 P}{(RT)^2} \right\}$$

- ❖ فوگاسیته مایع یا جامد خالص:
- ❖ استنتاج معادله (3 - 16) کلی بوده به فاز بخار محدود نمی شود .
- ❖ این معادله ممکن است برای محاسبه فوگاسیته مایع خالص یا فوگاسیته جامد خالص مورد استفاده قرار گیرد .
- ❖ چنین فوگاسیته هایی در ترمودینامیک تعادل فازی با اهمیت است ، زیرا به طور مکرر از فاز متراکم خالص ، به عنوان حالت استاندارد برای ضرایب فعالیت استفاده می کنیم .
- ❖ برای محاسبه فوگاسیته جامد یا مایع خالص در درجه حرارت داده شده T و فشار داده شده P ، انتگرال معادله (3 - 16) را به دو قسمت تفکیک می کنیم ؛ قسمت اول فوگاسیته بخار اشباع را در T و P^s (فشار اشباع) به دست می دهد و قسمت دوم، تراکم فاز متراکم را نسبت به فشار p تصحیح می کند. در فشار اشباع، فوگاسیته بخار اشباع با فوگاسیته مایع
- ❖ (یا جامد) اشباع یکسان است ، زیرا فازهای اشباع در تعادل است

❖ بالانویس s فاز اشباع و بالانویس c فاز متراکم را نشان می دهد . اکنون معادله (3- 16) را برای هر جزء خالص بازنویسی می کنیم :

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = \int_{P_i^s}^P \left(v_i^c - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^s}^{P_i^s} \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dp \quad (32-3) \quad \text{❖}$$

❖ جمله اول طرف راست ، فوگاسیته بخار اشباع را نشان می دهد که همان فوگاسیته فاز متراکم اشباع است . معادله (32-3) نتیجه می دهد :

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = RT \frac{f_i^s}{P_i^s} + \int_{P_i^s}^P v_i^c dp - RT \ln \frac{P}{P_i^s} \quad (33-3) \quad \text{❖}$$

❖ که به صورت زیر مرتب می شود:

$$f_i^c = p_i^s \varphi_i^s \exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^c dP}{RT} \right) \quad (34-3) \quad \text{❖}$$

❖ که در آن:

$$\varphi_i^s = \frac{f_i^s}{P_i^s} \quad (35-3) \quad \text{❖}$$

❖ معادله (3-34) این نتیجه مهم را در بر دارد که به عنوان اولین تقریب ،
فوغاسیته جزء خالص متراکم i در T و P ، برابر با P_i^s فشار بخار اشباع در
 T است.

❖ در این جا دو تصحیح باید به کار رود، اولی انحراف ضریب فوغاسیته بخار
اشباع را از رفتار گاز ایده ال تصحیح می کند، دومی تصحیح نهایی است (که
غالباً تصحیح پوینتینگ نامیده می شود) و برای مایع یا جامدی به فشار P
متفاوت با P^s به حساب می آید.

❖ در حالت کلی حجم هر P^s مایع (یا جامد) تابعی از درجه حرارت و فشار است
، اما معمولاً فاز متراکم ، در شرایط دور از حالت بحرانی ، تراکم ناپذیر به
حساب می آید و در این حالت ، تصحیح پوینتینگ به شکل ساده زیر در می
آید:

❖ (3-36)

$$\exp\left[\frac{v_i^c (p - P_i^s)}{RT}\right]$$

❖ تصحیح پوینتینگ تابعی نمایی از فشار است که در فشارهای پایین کوچک است اما در فشارهای بالا یا در درجه حرارت‌های پایین بزرگ می‌شود. برای روشن شدن مسأله، تعدادی از مقادیر عددی آن، برای یک جزء تراکم نا پذیر شاخص با و در جدول (1-3) داده شده است.

$$T = 300^{\circ} K \quad v_i^c = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

جدول (1-3)

فشار بیش از فشار اشباع (بار)	تصحیح پوینتینگ
1	1.00405
10	1.0405
100	1.499
1000	57.0

- ❖ مطالعه خواص ترمودینامیکی با متغیرهای مستقل T و V
- ❖ در بخش 3 . 1 خواص ترمودینامیکی بر حسب متغیرهای مستقل T و P بیان شد . از آنجا که خواص حجمی سیالات ، معمولاً (و با سادگی بیشتری) به صورت معادلات حالت فشار – صریح بیان می شود ، محاسبه خواص ترمودینامیکی بر حسب متغیرهای مستقل T و V مناسب است
- ❖ در درجه حرارت و ترکیب ثابت ، می توانیم از روابط ماکسول استفاده کنیم که اثر حجم بر روی انرژی و آنترپی را به دست می دهد:

❖ (37-3)

$$du = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} - P \right] dV$$

❖ (38-3)

$$ds = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} dV$$

❖ ابتدا عبارتهایی برای انرژی و آنتروپی داده می شود . سپس خواص دیگر از روی تعریف آنها محاسبه می شود .

$$U = H - PV \quad (39-3) \quad \blacklozenge$$

$$A = H - PV - TS \quad (40-3) \quad \blacklozenge$$

$$G = H - TS \quad (41-3) \quad \blacklozenge$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial n G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (42-3) \quad \blacklozenge$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (43-3) \quad \blacklozenge$$

❖ نتایج در معادلات (44-3) تا (50-3) داده شده است . همانند بخش 3 .
1 ملاحظه می شود که تمامی انتگرالها در درجه حرارت و ترکیب ثابت محاسبه شده است .

❖ سمبلها مشابه آنهایی است که پس از معادله (3 - 7) معرفی شد ، فقط یکی به آنها اضافه شده است :

❖ انرژی مولی خالص i به عنوان گازی ایده آل در درجه حرارت T

❖ توابع ترمودینامیکی با معادلات زیر داده شده است.

$$U = \int_V^{\infty} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + \sum_i n_i u_i^{\circ} \quad (44-3) \quad \diamond$$

$$H = \int_V^{\infty} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + \sum_i n_i u_i^{\circ} + PV \quad (45-3) \quad \diamond$$

$$S = \int_V^{\infty} \left[\frac{n_T R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_i^{\circ} \quad (46-3) \quad \blacklozenge$$

$$A = \int_V^{\infty} \left[P - \frac{n_T RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^{\circ} - Ts_i^{\circ}) \quad (47-3) \quad \blacklozenge$$

$$G = \int_V^{\infty} \left[P - \frac{n_T RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^{\circ} - Ts_i^{\circ}) + PV \quad (48-3) \quad \blacklozenge$$

$$\phi_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^{\circ} - TS_i^{\circ} \quad (49-3) \quad \blacklozenge$$

در نتیجه: \blacklozenge

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (50-3) \quad \blacklozenge$$

❖ برای هر جزء خالص معادله (3- 50) به صورت زیر است :

$$RT \ln\left(\frac{f}{P}\right)_i = \int_V^{\infty} \left[\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z + RT(z-1) \quad (51-3) \quad \text{❖}$$

❖ معادله (3- 51) ارزش ویژه ای ندارد ، برای جزء خالص ، معادله (3- 17) بسیار مناسبتر است. البته برای مخلوطها ، معادله (3- 50) مفیدتر از معادله (3- 14) است.

❖ معادلات (3- 44) تا (3- 50) این امکان را به ما می دهند که تمامی خواص ترمودینامیکی را نسبت به خواص گازی ایده آل در فشار یک بار و با درجه حرارت و ترکیبی مشابه ، با استفاده از اطلاعاتی از رفتار حجمی ، به صورت زیر محاسبه کنیم :

❖ (52-3)

$$P = \xi(T, V, n_1, n_2, \dots)$$

❖
❖ مثال:

❖ برای معادله واندروالس از معادله (3-50) ضریب فیوگاسیته را تعیین کنید.

❖ ابتدا با جایگذاری به معادله زیر می رسیم:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

❖ با مشتق گیری نسبت به n_i به معادله زیر می رسیم:

$$P = \frac{n_T RT}{V - n_T b} - \frac{n_T^2 a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT \left(\frac{\partial (n_T b)}{\partial n_i}\right)}{(V - n_T b)^2} - \frac{1}{V^2} \frac{\partial (n_T^2 b)}{\partial n_i}$$

❖ با جایگذاری در معادله (3-50) و انتگرالگیری به دست می آوریم:

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = RT \ln \left[\frac{V - n_T b}{V} \right]_V^\infty - n_T RT \left[\left(\frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i} \right) \frac{1}{V - n_T b} \right]_V^\infty + \left[\left(\frac{\partial(n_T^2 a)}{\partial n_i} \right) \frac{1}{V} \right]_V^\infty - RT \ln z$$

❖ در حد بالایی انتگرال هنگامی که $V \rightarrow \infty$:

$$\ln \frac{V - n_T b}{V} \rightarrow 0$$

$$\frac{1}{V - n_T b} \rightarrow 0$$

$$\frac{1}{V} \rightarrow 0$$

❖ می دانیم:

$$b = \sum_{i=1} y_i b_i$$

$$a = \sum_{i=1} \sum_{j=1} y_i y_j a_{ij}$$

❖ با جایگذاری روابط مربوط به مشتق به رابطه پایانی زیر می رسیم:

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \ln \frac{v}{v - b} + \frac{b_i}{v - b} - \frac{2\sqrt{a_i} \sum_{i=1} y_i \sqrt{a_i}}{vRT} - \ln z$$

به عنوان مثالی عددی فوگاستیه ئیدروژن در مخلوطی سه تایی در 50c و 303 بار شامل 20 % ئیدروژن، 50% مولی متان و 30% مولی اتان را در نظر می گیریم .

با استفاده از معادله بالا فوگاستیه هیدروژن برابر 5/114 بار به دست می آید نتیجه حاصل از قانون گاز ایده ال برای فوگاستیه 8/60 ، در حالی که با استفاده از قاعده فوگاسیته لوییس 3/72 بار به دست می آید .
این سه نتیجه به طور قابل توجهی تفاوت دارند .

داده های آزمایشگاهی قابل اطمینانی برای این مخلوط در 50 c در دسترس نیست اما در این حالت خاص، 5/114 بار بیش از نتایج دو محاسبه ساده تر دیگر به مقدار صحیح نزدیک است البته چنین نتیجه ای را نمی توان عمومیت داد .

معادله واندروالس فقط توضیحي تقریبي از خواص فاز گازی ارائه می دهد و گاهی ممکن است به علت حذف خطاها محاسبات بر مبنای فرضیات ساده تر نتایج بهتری به دست دهد .