분자의 논랜덤 분포가 기체의 상태방정식에 미치는 영향

정해영*

덕성여자대학교 화학과
(접수 2013. 8. 3; 게재확정 2013. 9. 3)

The Effect of Nonrandom Distribution of Molecules on the Equation of State for Gases

Hae-Young Jung*

Department of Chemistry, DukSung Women's University, Seoul 132-714, Korea

*E-mail: hyjung@duksung.ac.kr

(Received August 3, 2013; Accepted September 3, 2013)

요 약. van der Waals식의 자유부피항, 강체구형입자에 대한 Carnahan-Starling식, 용액의 논랜덤 혼합을 고려한 Wilson식, NRTL식과 본 연구자의 식등을 사용하여 기체에 대한 여러 개의 새로운 상태방정식을 만들었다. 이 식들을 이용하여 순수 기체에 대한 압축인자를 계산하였고 이를 실험적인 Nelson-Obert 압축인자도표와 비교하였다. 분자의 논랜덤 분포를 고려하여 유도된 상태방정식들이 랜덤분포를 가정한 상태방정식보다 더 좋은 결과가 나왔다. 이를 통하여 분자의 논랜덤 분포가 상태방정식에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

주제어: 상태방정식, 논랜덤 분포, 논랜덤 혼합

ABSTRACT. Using the free volume of van der Waals equation, Carnahan-Starling equation for hard spheres, Wilson equation for nonrandom mixing of solution, NRTL equation and our equation, several new equations of states for pure gases are derived. Using these equations, compressibility factors for pure gases are calculated and compared with Nelson-Obert generalized compressibility factor charts. The equation of states using the concept of molecular nonrandom distribution gave better results than those of molecular random distribution. This shows that the molecular nonrandom distribution makes considerable effect on the equation of states.

Key words: Equation of state, Nonrandom distribution, Nonrandom mixing

서 론

액체용액에 대한 열역학적 설명을 하기 위하여 cell, hole 또는 격자(lattice)의 개념에 근거를 둔 여러 모델들이^{1,2} 제안되어 왔다. 특히 격자 모델의 경우 취급과 이해가 용이하여 많은 연구가 진행되어 왔으며 현재도 격자에 근거를 둔 이론들이 폭넓게 사용되고 있다. 실제용액에서는 이상적인 용액의 경우와는 달리 분자간 상호작용(주로 인력)차이에 의해 미시적 수준에서는 분자들의 분포가 균일하지 않게 된다. 이러한 논랜덤 분포 또는 논랜덤 혼합은 용액의 열역학적 성질에 상당한 영향을 주고 있다.² 논랜덤 혼합을 설명하는 대표적인 이론중의 하나가 격자의 개념에 근거를 둔 quasicheical 이론³이다. 정량적으로는 정확하지 않으나 정성적으로 분자의 논랜덤 혼합을 설명하고 있다는 데에서 의미가 있다고 할 수 있다. 이를 바탕으로 하여 나온 Wilson식⁴은 고분자 용액에 대한 Flory-Huggins

의 격자이론⁵에 볼츠만 법칙을 이용한 분자의 논랜덤 분포를 도입하여 유도된 것으로 이성분 용액에 대한 액체-증기 상평형을 계산하는 데 커다란 성공을 거두었다. 이후 이를 개선한 NRTL식⁶이 나왔는데 이는 공학분야에서 널리 사용되는 UNIQUAC식²을 만드는 기초를 마련하였다.

기체의 상태방정식은 근사적으로 자유부피(free volume)에 대한 항과 분자간 상호작용에 의한 항으로 나누어진다. 본 연구에서는 기체의 상태방정식을 만들기 위하여 자유부피에 대한 항으로는 van der Waals식의 자유부피항과 강체구형입자에 대한 Carnahan-Starling식⁷을 사용하였다. 분자간 상호작용에 의한 항은 랜덤분포를 가정한 van der Waals 상태방정식의 항, 논랜덤 분포를 고려한 항으로는 Wilson식, NRTL식과 본 연구자^{8,9}의 식을 사용하였다. 그리하여 총 8개의 상태방정식이 만들어지는데 그 중에는 van der Waals 상태방정식을 포함하여 3개의 식은 이미 알려진 것들이다. 이 식들을 이용하여 환산온도, 환산압력에

따른 압축인자를 계산하였고 실험적인 Nelson-Obert 압축 인자도표^{10,11}와 비교하여 보았다. 자유부피에 대한 항은 Carnahan-Starling식이 van der Waals 상태방정식의 자유부피항 보다 더 좋은 결과를 보여 주었다. 분자간 상호 작용에 대한 항은 분자의 논랜덤 분포를 고려한 식들이 랜덤분포를 가정한 식보다 좋은 결과를 보여주었다.

통계역학적 분배함수와 상태방정식

N_1 개 기체분자의 경우 통계역학적 분배함수 Q 는 근사적으로 다음과 같은 형태로¹² 표시된다.

$$Q = \frac{1}{N_1!} Q_{free} Q_{attractive} Q_{internal} \quad (1)$$

Q_{free} 는 분자의 자유부피에 관한 항이고 $Q_{attractive}$ 는 분자간의 상호작용에너지에 관한 항이다. $Q_{internal}$ 은 분자 내부의 회전, 진동운동에 대한 항이다.

통계역학적 관계식¹²에 의해 canonical ensemble에서

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N_1} \quad (2)$$

식 (2)에서 P , V , T 와 k 는 각각 압력, 부피, 절대온도와 볼츠만 상수를 나타낸다.

본 연구에서는 $Q_{internal}$ 을 온도만의 함수로 가정하기로 한다. 그러면 상태방정식은 Q_{free} 와 $Q_{attractive}$ 에 의해서 결정된다. 따라서 식 (1), (2)로부터

$$P = P_{free} + P_{attractive} \quad (3)$$

식 (3)에서

$$P_{free} = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{free}}{\partial V} \right)_{T, N_1} \quad (4)$$

$$P_{attractive} = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{attractive}}{\partial V} \right)_{T, N_1} \quad (5)$$

그리고 압축인자 Z 는 식 (2)로부터 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$Z = \frac{PV}{N_1 kT} = v \left[\frac{\partial (\ln Q)}{\partial V} \right]_{T, N_1} \quad (6)$$

$$= \frac{\tilde{P}}{\tilde{\rho} \tilde{T}} = -\tilde{\rho} \left[\frac{\partial (\ln Q)}{\partial \tilde{\rho}} \right]_{T, N_1} \quad (7)$$

식 (7)에서 $\tilde{P}$, $\tilde{\rho}$, $\tilde{T}$ 는 상대압력, 상대밀도, 상대온도로 다음과 같다.

$$\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}; \rho^* \text{는 } \text{최조밀 상태에서의 밀도} \quad (8)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; T^* \text{는 임의로 설정 가능} \quad (9)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}; P^* = \frac{kT^*}{v^*} \quad (10)$$

v^* 는 최조밀 상태에서 분자 한 개가 차지하는 부피이다.

식 (2), (6)으로부터 Z 는 다음과 같이 두 항으로 표시된다.

$$Z = Z_{free} + Z_{attractive} \quad (11)$$

자유부피에 의한 압축인자 Z_{free}

본 연구에서는 van der Waals식의 자유부피항과 Carnahan-Starling식을 사용하였다. van der Waals 상태방정식의 자유부피항에 의한 기여는 다음과 같이 표시된다.

$$Z_{free, vdw} = \frac{1}{1 - \tilde{\rho}} \quad (12)$$

강체구입자에 대한 분자동역학 모사실험결과를 나타내는 Carnahan-Starling식⁷의 경우에는

$$Z_{CS} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3}; y = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \tilde{\rho} \quad (13)$$

논랜덤 혼합을 고려한 이성분 용액에 대한 식

분자간의 상호작용에 의한 항은 분자의 논랜덤 혼합을 고려한 Wilson식, NRTL식, 본 연구자가 제안한 식을 사용하여 유도하였다. Wilson식⁴은 고분자 용액의 깁스에너지를 나타내는 Flory-Huggins 격자이론에 분자의 논랜덤 분포의 개념을 도입하여 유도된 것으로 과잉깁스에너지가 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{G^E}{RT} = -[x_0 \ln(x_0 + \Lambda_{01}x_1) + x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{10}x_0)] \quad (14)$$

식 (14)에서 x_0 , x_1 는 성분-0과 성분-1에 대한 몰분율이다.

그리고

$$\Lambda_{01} = \frac{v_1}{v_0} \exp\left(-\frac{g_{01} - g_{00}}{kT}\right) \quad (15)$$

$$\Lambda_{10} = \frac{v_0}{v_1} \exp\left(-\frac{g_{01} - g_{11}}{kT}\right) \quad (16)$$

식 (15), (16)에서 g_{ij} 는 성분- i 와 성분- j 분자간의 상호작용 에너지를 나타낸다. v_0 는 성분-0, v_1 는 성분-1의 몰부피를

나타낸다. 식 (14)은 이성분 용액의 액체-증기 상평형을 설명하는 데 매우 성공적이었다. 그런데 식 (14)으로는 이성분 용액의 상분리 현상은 나타나지 않는다. 이를 보정하기 위해 Wilson⁴은 다음과 같은 실험적 매개변수를 도입하였다.

$$\frac{G^E}{RT} = -C[x_0 \ln(x_0 + \Lambda_{01}x_1) + x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{10}x_0)] \quad (17)$$

Renon⁶은 식 (14)에서 나타난 문제점을 해결하기 위하여 다음과 같은 NRTL(Non-Random Two Liquid)식을 제안하였다.

$$\frac{G^E}{RT} = x_0x_1 \left(\frac{\tau_{10}G_{10}}{x_0 + x_1G_{10}} + \frac{\tau_{01}G_{01}}{x_1 + x_0G_{01}} \right) \quad (18)$$

식 (18)에서

$$\tau_{01} = \frac{g_{01} - g_{11}}{kT}, \quad \tau_{10} = \frac{g_{01} - g_{00}}{kT} \quad (19)$$

$$G_{01} = \exp\left(-\alpha \frac{g_{01} - g_{11}}{kT}\right) \quad (20)$$

$$G_{10} = \exp\left(-\alpha \frac{g_{01} - g_{00}}{kT}\right) \quad (21)$$

식 (19-21)에서 g_{ij} 은 성분- i 와 성분- j 분자간의 상호작용에너지를 나타낸다. α 는 분자들의 논랜덤 분포의 정도를 나타내는 반실험적 매개변수이다. $\alpha=0$ 일때 랜덤분포를 나타낸다.

본 연구자⁸는 격자용액에서 발생하는 입자간 에너지 분포를 정규분포로 가정하여 논랜덤 혼합의 효과를 설명한 바 있다. 이에 따르면 과잉 겹스에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{G^E}{RT} = x_0x_1z\beta\Delta\epsilon - \frac{1}{z}(x_0x_1z\beta\Delta\epsilon)^2; \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (22)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{01} - \frac{\epsilon_{00} + \epsilon_{11}}{2} \quad (23)$$

식 (22)에서 z 는 최근린 격자의 수이며, 면심입방격자에서 12이다. ϵ_{ij} 는 성분- i 분자와 성분- j 분자간의 상호작용에너지이다.

분자간 상호작용에 의한 압축인자 $Z_{attractive}$

기본적으로 식 (14-23)은 N_0 개의 성분-0 입자와 N_1 개의 성분-1 입자로 구성된 격자용액에 바탕을 두고 있다. 여기서는 격자 1개가 차지하는 부피는 혼합 전후 변함이 없다고 가정한다.

그러면 과잉겹스에너지 G^E 는 과잉헬몰츠에너지 A^E 와 같게 된다. 즉,

$$\frac{G^E}{NkT} = \frac{A^E}{NkT}; \quad N = N_0 + N_1 \quad (24)$$

본 연구에서는 이성분 용액의 A^E 로부터 단일성분 기체 상태방정식을 만들어 내기 위하여 성분-0을 빈 격자, 성분-1을 격자에 위치한 분자로 간주하기로 한다. 그리고 각 격자가 차지하는 부피는 같다고 가정한다.

그러면

$$x_1 = \frac{N_1v^*}{Nv^*} = \frac{V^*}{V}; \quad V^* = N_1v^*, \quad V = Nv^* \quad (25)$$

$$= \frac{\rho}{\rho^*} = \tilde{\rho} \quad (26)$$

$$x_0 = 1 - x_1 = 1 - \tilde{\rho} \quad (27)$$

그리고 성분-0이 빈 격자이므로 $g_{00} = g_{01} = 0$, $\epsilon_{00} = \epsilon_{01} = 0$ 이다.

따라서 식 (17)은 다음과 같이 된다.

$$-\frac{A^E}{N_1kT} = C \ln \left[\tilde{\rho} + (1 - \tilde{\rho}) \exp\left(\frac{1}{\tilde{\rho}}\right) \right]; \quad T^* = \frac{-g_{11}}{k} \quad (28)$$

식 (18)의 NRTL식은 다음과 같이 된다.

$$-\frac{A^E}{N_1kT} = -\frac{\frac{1 - \tilde{\rho}}{\tilde{\rho}} \exp\left(\frac{\alpha}{\tilde{\rho}}\right)}{\tilde{\rho} + (1 - \tilde{\rho}) \exp\left(-\frac{\alpha}{\tilde{\rho}}\right)}; \quad T^* = \frac{-g_{11}}{k} \quad (29)$$

식 (22)는 다음과 같이 된다.

$$-\frac{A^E}{N_1kT} = -(1 - \tilde{\rho}) \left[\frac{1}{\tilde{\rho}} - \frac{1(1 - \tilde{\rho})\tilde{\rho}}{\tilde{\rho}^2} \right]; \quad T^* = \frac{-z\epsilon_{11}}{k} \quad (30)$$

통계역학적 관계식¹²에 의해

$$-\frac{A^E}{N_1kT} = \frac{\ln Q}{N_1} \quad (31)$$

분자의 랜덤 분포를 가정하는 경우에는 분자간 상호작용에 의한 항은 다음과 같이 van der Waals식의 항과 같게 된다.

$$Z_{attractive, RD} = -\frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}} \quad (32)$$

식 (7), (28), (31)로부터

$$Z_{Wilson} = -C \frac{\tilde{\rho}(1 - e^{1/\tilde{T}})}{\tilde{\rho} + (1 - \tilde{\rho})e^{1/\tilde{T}}} \quad (33)$$

식 (7), (29), (31)로부터

$$Z_{NRTL} = -\frac{\tilde{\rho}e^{-\alpha/\tilde{T}}}{\tilde{T}[\tilde{\rho} + (1 - \tilde{\rho})e^{-\alpha/\tilde{T}}]^2} \quad (34)$$

식 (7), (30), (31)로부터

$$Z_{NR1} = -\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} \left(1 + \frac{11-4\tilde{p}+3\tilde{p}^2}{\tilde{T}} \right) \quad (35)$$

식 (35)는 본 연구자⁹에 의해 약간 개선이 되어 다음의 형태로 표시된다.

$$Z_{NR2} = -\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} \left(1 + a \frac{1-4\tilde{p}+3\tilde{p}^2}{\tilde{T}} \right) \quad (36)$$

면심입방격자를 가정하고 최근린 입자만의 상호작용을 고려하면 식 (36)에서 a 는 $1/12$ 값을 갖게 된다. 그런데 최근린을 포함한 주위의 모든 입자와의 상호작용을 고려하고 입자간의 상호작용을 Sutherland 포텐셜로 근사하면 $a=0.0581$ 의 값⁹을 갖게 된다. a 는 식 (20), (21)에서의 α 와 같이 분자들의 논랜덤 분포 정도를 나타내는 매개변수이다. $a=0$ 일 때 랜덤 분포를 나타낸다. 격자의 종류에 따라 a 값은 약간의 차이가 있다. 문제를 간단하게 하기 위해서 본 연구에서는 a 를 반실험적 매개변수로 놓기로 한다. 식 (33-36)는 분자가 논랜덤하게 분포하는 것을 고려하여 유도된 식들이다.

계산 결과 및 결론

본 연구에서는 압축인자 Z 에 기여하는 자유부피에 의한 항은 식 (12)와 (13)을 사용하고, 분자간 상호작용에 의한 항은 식 (32-34), (36)을 사용하였다. 따라서 총 8가지의 상태방정식이 나오게 된다. 이 중에서 식 (12)와 식 (32)의 조합, 식 (13)와 식 (32)의 조합, 식 (13)와 식 (36)의 조합에 의한 3개의 상태방정식은 이미 알려져 있는 식이다. 식 (33)의

Table 1. $\tilde{P}$, $\tilde{p}$, $\tilde{T}$, Z at the critical point

$Z=Z_{free}+Z_{attractive}$	$\tilde{P}_c$	$\tilde{p}_c$	$\tilde{T}_c$	Z_c
(12)+(32)*	0.037037	0.333333	0.296296	0.375
(12)+(33)	0.310215	0.296499	2.953562	0.354236
(12)+(34)	0.031286	0.296943	0.296296	0.35559
(12)+(36)	0.029038	0.302093	0.280376	0.342832
(13)+(32)*	0.008055	0.176161	0.127389	0.358956
(13)+(33)	0.071987	0.143912	1.473448	0.339487
(13)+(34)	0.007422	0.146317	0.148065	0.342576
(13)+(36)*	0.006474	0.140192	0.136961	0.337198

(*)로 표시한 식들은 이미 알려진 식들이다.

C 는 실험적 매개변수로 10일 때, 식 (34)의 α 는 반실험적 매개변수로 0.05일 때 Nelson-Obert 압축인자도표와 가장 잘 일치하여 이 값들을 사용하였다. 식 (36)의 a 는 FCC 격자의 경우 0.0581의 값⁹을 가지나 식 (34)와의 비교를 위하여 α 와 같은 0.05값을 사용하였다. 그런데 0.0581을 사용할 때와 별 차이가 나지는 않는다. 각 상태방정식들을 이용하여 구한 임계점에서의 압축인자를 Table 1에 수록하였다.

Nelson-Obert 압축인자도표^{10,11}에서 보면 임계점에서의 실제기체의 압축인자 Z_c 는 평균적으로 0.29 정도의 값을 갖는다. $P_r \leq 7$, $T_r \leq 3.5$ 인 경우에 대한 압축인자 계산 결과를 Fig. 1-4에 나타내었고, $P_r \geq 10$, $T_r \leq 15$ 인 경우에 대한 압축인자 계산 결과는 Fig. 5-8에 나타내었다. $7 < P_r < 10$ 의 경우는 압축인자곡선이 상당히 겹쳐서 정확하게 표시하기 어렵고 각 상태방정식들의 비교에 별 영향이 없어 생략하였다. Fig. 1-8에서 실선은 계산값을 나타내고, 심볼은 Nelson-Obert 압축인자도표에서 취한 값으로 $P_r \leq 7$ 에서는 26개 실제기체의 실험값의 평균값이고 $P_r \geq 10$ 에서는

Figure 1. Comparison with the Nelson-Obert chart for $P_r \leq 7$ and $1 \leq T_r \leq 3.5$. Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 32 and lines of (b) from eq 13+eq 32. Symbols are taken from the Nelson-Obert chart.

Figure 2. Comparison with the Nelson-Obert chart for $P_r \leq 7$ and $1 \leq T_r \leq 3.5$. Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 33 and lines of (b) from eq 13+eq 33.

Figure 3. Comparison with the Nelson-Obert chart for $P_r \leq 7$ and $1 \leq T_r \leq 3.5$. Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 34 and lines of (b) from eq 13+eq 34.

Figure 4. Comparison with the Nelson-Obert chart for $P_r \leq 7$ and $1 \leq T_r \leq 3.5$. Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 36 and lines of (b) from eq 13+eq 36.

Figure 5. Comparison with the Nelson-Obert chart for $10 \leq P_r \leq 40$ and $1 \leq T_r \leq 15$ Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 32 and lines of (b) from eq 13+eq 32.

Figure 6. Comparison with the Nelson-Obert chart for $10 \leq P_r \leq 40$ and $1 \leq T_r \leq 15$ Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 33 and lines of (b) from eq 13+eq 33.

Figure 7. Comparison with the Nelson-Obert chart for $10 \leq P_r \leq 40$ and $1 \leq T_r \leq 15$ Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 34 and lines of (b) from eq 13+eq 34.

Figure 8. Comparison with the Nelson-Obert chart for $10 \leq P_r \leq 40$ and $1 \leq T_r \leq 15$. Lines of (a) are obtained from eq 12+eq 36 and lines of (b) from eq 13+eq 36.

9개의 실제기체에 대한 평균값이다. Nelson-Obert 압축인자도표는 수소, 헬륨과 강한 극성기체에 대해서는 적용되지 않는다.

Fig. 1-8에서 (a)는 van der Waals식의 자유부피항을 사용한 것이고 (b)는 Carnahan-Starling식을 사용한 것이다. Fig. 1-8의 (a), (b)에서 보는 바와 같이 van der Waals식의 자유부피 항을 사용하는 것 보다는 강체구형입자에 대한 Carnahan-Starling식을 사용하는 것이 항상 더 실험값에 근사한 결과가 나온다는 것을 알 수 있다. 분자간 상호작용에 의한 경우에는 논랜덤 분포를 고려한 식(33), (34), (36)은 엇비슷한 정도의 결과를 보여주고 있으며 세 식 모두 랜덤 분포를 가정한 식 (32) 경우 보다 상당히 실험값에 근사하게 나온다는 것을 알 수 있다. 단 예외적으로 Fig. 5의 (b)에서 보는 바와 같이 $P_r \geq 10$ 이고 $T_r = 1$ 인 경우에는 식 (13)과 식 (32)를 사용한 상태방정식이 실험값에 매우 근사한 결과를 보여 주고 있다. 이는 식 (13)과 식 (32)에서 발생하는 오차가 서로 상쇄되어 우연히 그렇게 된 것으로 생각할 수 있다. 전체적으로 보면 $P_r \geq 10$ 이고 $T_r = 1$ 근방의 고밀도 지역을 제외하고는 Carnahan-Starling식과 분자의 논랜덤 분포에 대한 식들을 사용하여 유도된 상태방정식들이 실험값에 상당히 근사함을 알 수 있다. $P_r \geq 10$ 이고 $T_r = 1$ 근방의 고밀도 지역에서의 오차를 줄이기 위해서는 본 연구에서 사용한 식 (33), (34), (36)에 대한 정성적인 개선이 필요하다고 할 수 있다.

Acknowledgments. 본 연구는 2012년도 덕성여자대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley & Sons: 1954.
2. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd ed.; Prentice-Hall: 1986.
3. Guggenheim, E. A. *Mixtures*; Clarendon Press: Oxford, 1952.
4. Wilson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127.
5. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press: 1953.
6. Renon, H.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135.
7. Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of State for Non-attracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635.
8. Jung, H. Y.; Study of Excess Gibbs Energy for a Lattice Solution by Random Number Simulation. *J. Korean Chem. Soc.* **2007**, *51*, 312.
9. Jung, H. Y.; A New Two-Parameter Equation of State for Pure Gases of Hard Spheres with an Attractive Potential. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*, 207.
10. Nelson, L. C.; Obert E. F. Generalized Compressibility Charts. *Chem. Eng.* **1954**, *7*, 203.
11. Nelson, L. C.; Obert, E. F. Generalized PVT Properties of Gases. *Trans. ASME.* **1954**, *7*, 1057.
12. Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Addison Wesley, Reading, Mass.: 1960.