

# ΝΕΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ & ΙΞΩΔΟΥΣΣ

M.I. Ασσαέλ, Σ.Κ. Μυλωνά, Ι.Ν. Μεταζά, Κ.Α. Αντωνιάδης,  
Ε.Κ. Μιχαηλίδου, Ι. Κοϊνη, Ε.Α. Συκιώτη και Σ.Α. Αυγέρη  
Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων και Περιβαλλοντικών Διεργασιών (ΕΘΠΔ),  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης  
e-mail: assael@auth.gr

## Περίληψη

Η εργασία αναφέρεται στη μεθοδολογία που ακολουθείται για την ανάπτυξη νέων συσχετίσεων αναφοράς (reference correlations) για τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες ρευστών. Οι συσχετίσεις καλύπτουν την αέρια και την υγρή κατάσταση, αλλά και την κρίσιμη περιοχή, ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας και της πυκνότητας. Αυτό είναι εφικτό επειδή βασίζονται α) το δυνατόν περισσότερο στη θεωρία και β) σε μία ομάδα μετρήσεων υψηλής ακριβείας (primary data) που έχουν αξιολογηθεί με πολύ αυστηρά κριτήρια. Το τελευταίο φυσικά προϋποθέτει την εύρεση, καταγραφή και αξιολόγηση όλων των μετρήσεων που έχουν γίνει ποτέ, για τη συγκεκριμένη ιδιότητα και το συγκεκριμένο ρευστό. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας που απαιτείται στις συσχετίσεις, χρησιμοποιείται η πλέον σύγχρονη καταστατική εξίσωση για το κάθε ρευστό.

*Λέξεις-Κλειδιά: συσχετίσεις αναφοράς, μετρήσεις ακριβείας, θερμική αγωγιμότητα, ιξώδες*

## Abstract

The paper describes the methodology adopted in the development of new reference correlations for the thermal conductivity and viscosity of fluids. The correlations cover the vapor and liquid phases, as well as the critical region, as a function of the temperature and the density. This has been possible as they depend a) as much as possible in theory, and b) in a set of low-uncertainty critically selected measurements, the primary data. The latter presupposes finding all measurements ever taken, for this fluid property. For the density calculation, the most recent accurate equation of state for each fluid, is employed.

*Keywords: reference correlations, accurate measurements, thermal conductivity, viscosity*

## 1. Εισαγωγή

Πίσω από κάθε λογισμικό σχεδιασμού μονάδων ή προσομοίωσης διεργασιών (π.χ. ASPEN), υπάρχει πάντα ένα λογισμικό που υπολογίζει τις ιδιότητες των ρευστών που εμπλέκονται. Ένα από τα πλέον σύγχρονα λογισμικά υπολογισμού ιδιοτήτων είναι το REFPROP το οποίο διατίθεται από το National Institute of Science and Technology (NIST), USA, σε πάνω από 50,000 τελικούς χρήστες. Εδώ και 5 χρόνια, το Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων & Περιβαλλοντικών Διεργασιών του ΑΠΘ, σε συνεργασία με το Applied Chemicals and Materials Division, NIST (Dr M.H. Huber και Dr R. Perkins), έχει αναλάβει την ανάπτυξη νέων συσχετίσεων αναφοράς για τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες. Οι συσχετίσεις αυτές βασίζονται α) το δυνατόν περισσότερο στη θεωρία, β) σε αυστηρά επιλεγμένες μετρήσεις και καλύπτουν ένα πολύ ευρύ φάσμα συνθηκών. Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται οι συσχετίσεις που έχουν ήδη δημοσιευτεί, η μέγιστη θερμοκρασία (αρχίζοντας από το τριπλό σημείο), η μέγιστη πίεση και η αβεβαιότητά τους. Ακολούθως θα παρουσιαστεί ο αλγόριθμος εξαγωγής των συσχετίσεων αναφοράς.

Πίνακας 1: Υψηλής ακρίβειας συσχετίσεις αναφοράς ρευστών.

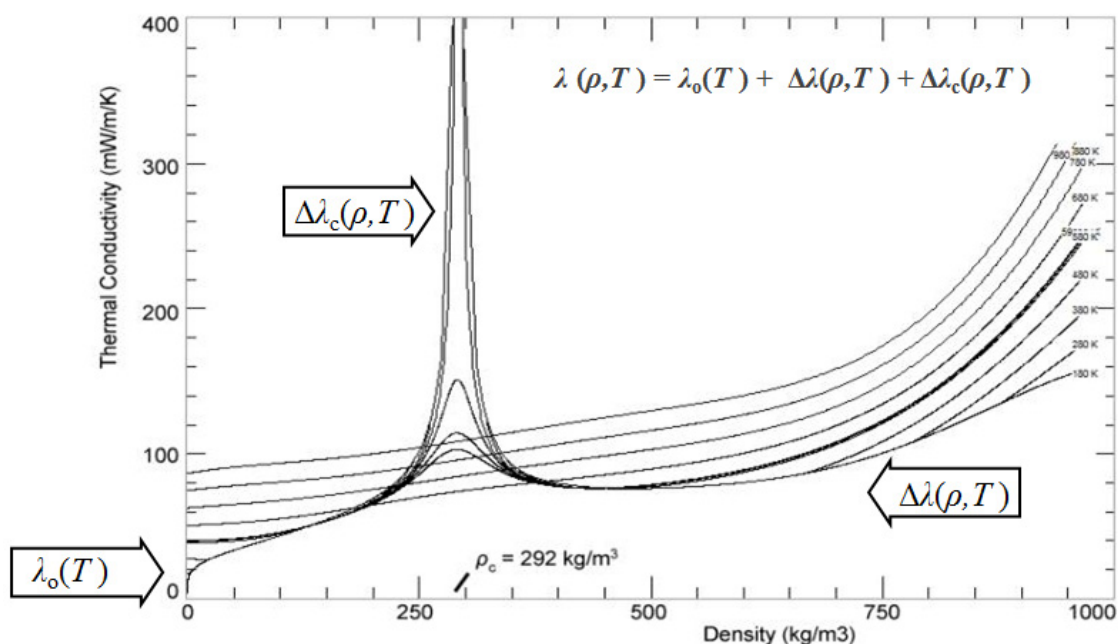
	Μέγιστη Θερμοκρασία [K]	Μέγιστη Πίεση [MPa]	Αβεβαιότητα 2σ [%]	Βιβλιογραφία
<b>Θερμική Αγωγιμότητα</b>				
<i>n</i> -H <sub>2</sub>	1000	100	4 – 7	Assael et al. 2011
<i>p</i> -H <sub>2</sub>	1000	100	4 – 6	Assael et al. 2011
SF <sub>6</sub>	1000	150	4	Assael et al. 2012a
H <sub>2</sub> O	1173	1000	1 – 6	Huber et al. 2012
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	725	500	4	Assael et al. 2012b
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	600	500	4	Assael et al. 2012c
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	600	500	6	Assael et al. 2013a
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	600	250	4	Assael et al. 2013b
CH <sub>3</sub> OH	700	200	5	Sykioti et al. 2013
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	700	500	5	Assael et al. 2013c
<b>Ιξώδες</b>				
H <sub>2</sub> O	1173	1000	1-7	Huber et al. 2009
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	700	150		Avgeri et al. 2014
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	600	100	6	Michailidou et al. 2013
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	600	248	5	Michailidou et al. 2014

## 2. Επιλογή Δεδομένων και Κριτική Αξιολόγησή τους

Αφού συλλεχθούν όλες οι μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητα ή ιξώδους ανάλογα, χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τις κύριες και τις δευτερεύουσες. Οι κύριες μετρήσεις είναι αυτές που θα χρησιμοποιούνται για τη ανάπτυξη της νέας συσχέτισης αναφοράς, ενώ οι δευτερεύουσες χρησιμοποιούνται μόνον για σύγκριση με την συσχέτιση. Οι κύριες μετρήσεις αναγνωρίζονται με βάση τα παρακάτω κριτήρια σύμφωνα με την International Association for Transport Properties (πρώην Subcommittee of Transport Properties of the International Union of Pure and Applied Chemistry):

- 1) Όλες οι μετρήσεις πρέπει να έχουν γίνει σε πειραματικές συσκευές οι οποίες περιγράφονται πλήρως από ένα μαθηματικό μοντέλο.
- 2) Το μαθηματικό μοντέλο ή η εξίσωση πρέπει να είναι τέτοια, ώστε η ευαισθησία της ιδιότητας που μετράται να μην μεγιστοποιεί τυχαία σφάλματα της μέτρησης.
- 3) Όλες οι κύριες μεταβλητές πρέπει να είναι μετρημένες με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.
- 4) Η περιγραφή των μεθόδων καθαρισμού και η παρουσίαση της καθαρότητας του δείγματος είναι απαραίτητα.
- 5) Οι μετρήσεις που παρουσιάζονται, πρέπει να είναι οι αρχικές μετρήσεις και όχι εξίσωση που έχει εξαχθεί από τις μετρήσεις. Τα γραφήματα και οι εξισώσεις που βασίζονται σε αυτά θα πρέπει να αποφεύγονται.
- 6) Οι μετρήσεις πρέπει να έχουν ποσοτικές εκτιμήσεις της αβεβαιότητας, καθώς επίσης να λαμβάνονται υπ' όψιν και τα πιθανά συστηματικά σφάλματα.

Τα κριτήρια αυτά έχουν ήδη υιοθετηθεί επιτυχώς για να καθοριστούν οι κύριες μετρήσεις. Θα πρέπει παρόλα αυτά να αναφερθεί ότι σε λίγες περιπτώσεις πχ. όταν δεν υπάρχουν αρκετές μετρήσεις σε όλες τις περιοχές θερμοκρασιών και πιέσεων, θεωρούνται ως κύριες και μετρήσεις που δε πληρούν πλήρως όλα τα ανωτέρω κριτήρια, αλλά με μεγάλη προσοχή.



Σχήμα 1: Θερμική αγωγιμότητα ως συνάρτηση της πυκνότητας και θερμοκρασίας

### 3. Αρχές Συσχέτισης

Από το 1980 είναι πλέον αποδεκτό (Assael et al. 1996) ότι ο μόνος τρόπος συσχέτισης της θερμικής αγωγιμότητας ή του ιξώδους, είναι ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας αντί της θερμοκρασίας και πίεσης. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα χρήσης, καθώς πάντα συνοδεύεται από εξίσωση πυκνότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και πίεσης. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα της θερμικής αγωγιμότητας,  $\lambda(\rho, T)$  ως συνάρτηση της πυκνότητας,  $\rho$ , και της θερμοκρασίας,  $T$ . Διακρίνουμε τρεις συνεισφορές

- α) τη θερμική αγωγιμότητα στο όριο της μηδενικής πυκνότητας,  $\lambda_o(T)$ ,
- β) την κρίσιμη συνεισφορά,  $\Delta\lambda_c(\rho, T)$ ,
- γ) την υπολειπόμενη συνεισφορά,  $\Delta\lambda(\rho, T)$ .

Όπως θα δούμε στη συνέχεια, οι δύο πρώτες συνεισφορές αντιμετωπίζονται θεωρητικά, ενώ η τρίτη, εμπειρικά.

### 4. Θερμική Αγωγιμότητα

Σύμφωνα με τα ανωτέρω η θερμική αγωγιμότητα,  $\lambda$  μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα 3 ανεξάρτητων συνεισφορών, ως

$$\lambda(\rho, T) = \lambda_o(T) + \Delta\lambda(\rho, T) + \Delta\lambda_c(\rho, T) \quad (1)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα,  $T$  η θερμοκρασία, και ο πρώτος όρος  $\lambda_o(T) = \lambda(0, T)$ , αντιπροσωπεύει το όριο της μηδενικής πυκνότητας (πολύ αραιό αέριο) όπου μόνον συγκρούσεις δύο ατόμων είναι εφικτές. Ο τελευταίος όρος αναφέρεται στην κρίσιμη συνεισφορά,  $\Delta\lambda_c(\rho, T)$ , η οποία οφείλεται στις μεγάλου-μήκους διακυμάνσεις της πυκνότητας που συμβαίνουν σε ένα ρευστό κοντά στο κρίσιμο σημείο και συνεισφέρουν στη μεγάλη απόκλιση της θερμικής αγωγιμότητας στο σημείο αυτό. Τέλος, ο όρος  $\Delta\lambda(\rho, T)$ , η υπολειπόμενη συνεισφορά, αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά όλων των άλλων επιδράσεων σε υψηλότερες πυκνότητες, συμπεριλαμβανομένων συγκρούσεων πολλαπλών ατόμων, συσχετίσεων μοριακών ταχυτήτων, αλλά και μεταφορά ενέργειας κατά τη σύγκρουση.

#### 4.1 Θερμική αγωγιμότητα στο όριο της μηδενικής πυκνότητας

Η θερμική αγωγιμότητα στο όριο της μηδενικής πυκνότητας,  $\lambda_0(T)$ , μπορεί να αντιμετωπιστεί θεωρητικά με δύο εναλλακτικούς τρόπους.

α) Μία καλή πρόβλεψη της θερμικής αγωγιμότητας,  $\lambda_o(T)$ , ενός καθαρού αραιού αερίου μπορεί να γίνει από το ιξώδες,  $\eta_o(T)$ , και την ειδική θερμότητα του ιδανικού αερίου σε σταθερό όγκο,  $C_{V_o}$ , μέσω της αναθεωρημένης σχέσης του Eucken (Assael et al. 1996),

$$f_{Eu} = \frac{\lambda_o(T) M}{\eta_o(T) C_{V_o}} = 1.32 + 1.77 \left( \frac{R}{C_{V_o}} \right). \quad (2)$$

Στην εξίσωση αυτή,  $M$  συμβολίζει το μοριακό βάρος και  $R$  την παγκόσμια σταθερά αερίων. Για να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση αυτή πρέπει να είναι γνωστό το ιξώδες στο όριο της μηδενικής πυκνότητας (δείτε Ενότητα 5.1), και η ειδική θερμότητα από μία καταστατική εξίσωση. Αυτή η αντιμετώπιση έχει γίνει με επιτυχία από την ομάδα μας για το SF<sub>6</sub>, το τολουόλιο, το βενζόλιο και το εξάνιο, αλλά δε δίνει καλά αποτελέσματα σε μεγαλύτερα μη-σφαιρικά μόρια.

β) Η κινητική θεωρία για τη θερμική αγωγιμότητα καταλήγει σε μία σχέση που περιλαμβάνει τρία γενικευμένα ολοκληρώματα διαμόρφωσης. Εναλλακτικά, είναι δυνατόν να εξάγουμε μία αντίστοιχη έκφραση για τη θερμική αγωγιμότητα χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Thijssse (Millat et al. 1988), που βασίζεται στο ανάπτυγμα της συνολικής ενέργειας, αντί του καθιερωμένου διαχωρισμού της ενέργειας κίνησης από την εσωτερική ενέργεια. Στην περίπτωση αυτή, η θερμική αγωγιμότητα στο όριο της μηδενικής πυκνότητας,  $\lambda_o(T)$ , ενός πολυατομικού αερίου μπορεί να δειχθεί ότι είναι αντιστρόφως ανάλογη ενός μοναδικού γενικευμένου ολοκληρώματος,  $S_\lambda$ , ως

$$\lambda_o(T) = \left( 250 \sqrt{\frac{\pi k_B^3}{m}} \right) \frac{C_p^o \sqrt{T}}{k_B S_\lambda}. \quad (3)$$

Εδώ,  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann,  $m$  η μοριακή μάζα και  $C_p^o$ , η ειδική θερμότητα ιδανικού αερίου σε σταθερή πίεση. Τελευταία έχει αποδειχθεί ότι το γενικευμένο ολοκλήρωμα,  $S_\lambda$ , μπορεί να εκφραστεί ως πολυώνυμο προς την αντίστροφη θερμοκρασία ως

$$S_\lambda = \left( 250 \sqrt{\frac{\pi k_B^3}{m}} \right) \frac{C_p^o \sqrt{T}}{k_B \lambda_0} = d_0 + d_1/T. \quad (4)$$

Για να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση αυτή πρέπει να είναι γνωστή ειδική θερμότητα από μία καταστατική εξίσωση. Αυτή η αντιμετώπιση έχει γίνει με επιτυχία από την ομάδα μας για τα μεγαλύτερα μόρια όπως το επτάνιο, ή πολικά όπως η αιθανόλη και η μεθανόλη.

#### 4.2 Υπολειπόμενη συνεισφορά

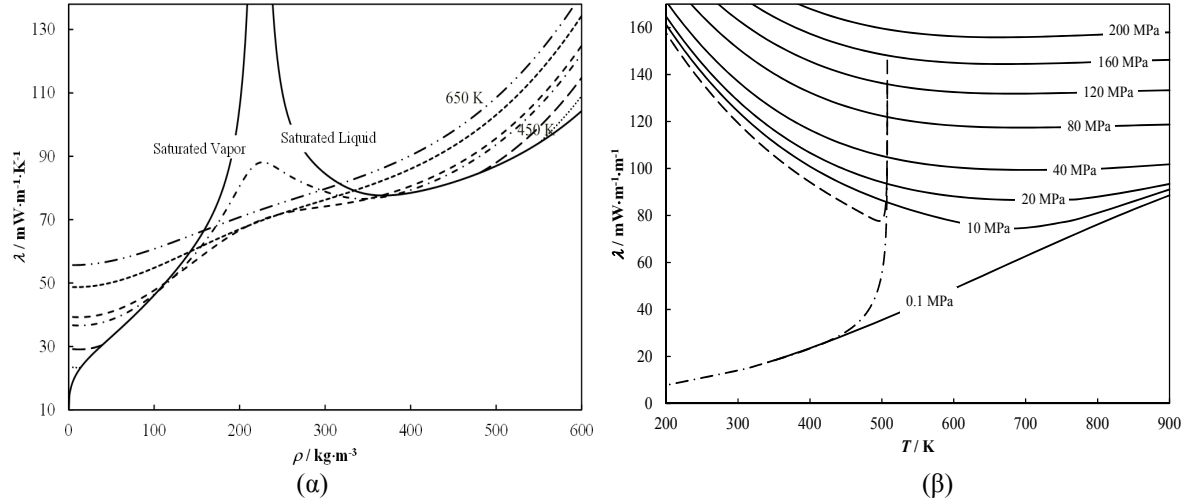
Η θερμική αγωγιμότητα των καθαρών ρευστών παρουσιάζει μία αύξηση σε μια μεγάλη περιοχή πυκνοτήτων και θερμοκρασιών γύρω από το κρίσιμο σημείο και τείνει στο άπειρο ακριβώς στο κρίσιμο σημείο (δείτε Σχήμα 1). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να περιγραφεί από μοντέλα που χαρακτηρίζονται από μία ομαλή μετάβαση από τη μοναδική συμπεριφορά ασυμπτωτικά κοντά στο κρίσιμο σημείο, στις υπολειπόμενες τιμές μακριά από το σημείο αυτό. Οι όροι που εξαρτώνται από την πυκνότητα στην Εξ.(1) μπορούν να γραφούν μαζί ως  $[\Delta\lambda(\rho, T) + \Delta\lambda_c(\rho, T)]$ . Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε κατά την ανάλυση αυτή είναι να χρησιμοποιηθεί το λογισμικό ODRPACK για την προσαρμογή όλων των κύριων μετρήσεων συγχρόνως και στην υπολειπόμενη θερμική αγωγιμότητα

και στην κρίσιμη συνεισφορά, ενώ διατηρούνται οι παράμετροι για τη θερμική αγωγιμότητα στο όριο της μηδενικής πυκνότητας που έχουν ήδη βρεθεί.

Η υπολειπόμενη θερμική αγωγιμότητα περιγράφεται από μία εξίσωση ως

$$\Delta\lambda(\rho, T) = \sum_{i=1}^n (B_{1,i} + B_{2,i}(T/T_c))(\rho/\rho_c)^i, \quad (5)$$

όπου  $T_c$  και  $\rho_c$ , είναι η κρίσιμη θερμοκρασία και πυκνότητα.



Σχήμα 2. Θερμική αγωγιμότητα του εξανίου ( $\rho_c = 233.18 \text{ kg/m}^3$ ,  $T_c = 507.82 \text{ K}$ ), ως συνάρτηση  
α) της πυκνότητας με παράμετρο τη θερμοκρασία και  
β) της θερμοκρασίας με παράμετρο την πίεση.

### 4.3 Κρίσιμη συνεισφορά

Για την περιγραφή της κρίσιμης συμπεριφοράς της θερμικής αγωγιμότητας, έχει προταθεί (Olchowy and Sengers 1989) ένα απλοποιημένο μοντέλο της πλήρους θεωρίας τους. Σύμφωνα με αυτό η κρίσιμη συνεισφορά,  $\Delta\lambda_c$ , υπολογίζεται από τις σχέσεις

$$\Delta\lambda_c = \frac{\rho C_p R_D k_B T}{6\pi\bar{\eta}\xi} (\bar{\Omega} - \bar{\Omega}_0), \quad (6)$$

$$\text{όπου } \bar{\Omega} = \frac{2}{\pi} \left[ \left( \frac{C_p - C_v}{C_p} \right) \arctan(\bar{q}_D \xi) + \frac{C_v}{C_p} \bar{q}_D \xi \right] \quad (7)$$

$$\bar{\Omega}_0 = \frac{2}{\pi} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{1}{(\bar{q}_D \xi)^{-1} + (\bar{q}_D \xi \rho_c / \rho)^2 / 3} \right) \right] \quad (8)$$

$$\text{και } \xi = \xi_0 \left( \frac{p_c \rho}{\Gamma \rho_c^2} \right)^{\nu/\gamma} \left[ \left. \frac{\partial \rho(T, \rho)}{\partial p} \right|_T - \left( \frac{T_{\text{ref}}}{T} \right) \left. \frac{\partial \rho(T_{\text{ref}}, \rho)}{\partial p} \right|_T \right]^{\nu/\gamma}. \quad (9)$$

Στις ανωτέρω εξισώσεις,  $\bar{\eta}$  είναι το μέσο ιξώδες,  $C_p$  και  $C_v$  η ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση και σταθερό όγκο (υπολογίζονται από την καταστατική εξίσωση του ρευστού) και  $\xi$  το μήκος συσχέτισης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε οι σταθερές  $B_{1,i}$  και  $B_{2,i}$  της Εξ.(5) και η μεταβλητή  $\bar{q}_D$  στις Εξ.(7) και (8), βελτιστοποιούνται από το λογισμικό ODRPACK με χρήση των κύριων μετρήσεων (αφού έχει αφαιρεθεί η θερμική αγωγιμότητα στο όριο της μηδενικής πυκνότητας). Το μοντέλο μετάβασης, χρειάζεται επίσης τις σταθερές ρευστού,  $R_D$ ,  $\nu$ , και  $\gamma$  και τα εξαρτώμενα από το σύστημα πλάτη,  $\Gamma$  και  $\xi_0$ , τα οποία όλα υπολογίζονται (Perkins et al. 2013). Τέλος, στην Εξ.(9), λαμβάνεται  $T_{ref} = 1.5 T_c$ .

Αποτελέσματα υπολογισμών με χρήση των Εξ. (1)-(9) για την περίπτωση της θερμικής αγωγιμότητας του εξανίου, φαίνονται στο Σχήμα 2 (Assael et al. 2012b). Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1, αυτή η νέα συσχέτιση αναφοράς ισχύει από το τριπλό σημείο ως 725 K και πιέσεις ως 500 MPa, με αβεβαιότητα 4% (95% επίπεδο εμπιστοσύνης, 2σ).

## 5. Ιξώδες

Το ιξώδες,  $\eta$  μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα 4 ανεξάρτητων συνεισφορών, ως

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad (10)$$

όπου  $\eta_0(T) = \eta(0, T)$ , είναι η συνεισφορά στο όριο της μηδενικής πυκνότητας. Ο γραμμικός ως προς την πυκνότητα όρος,  $\eta_1(T)\rho$ , γνωστός και ως όρος 'αρχικής εξάρτησης από την πυκνότητα' μπορεί να υπολογιστεί ξεχωριστά σύμφωνα με τη θεωρία των Rainwater-Friend. Ο όρος της κρίσιμης συνεισφοράς,  $\Delta\eta_c(\rho, T)$ , προκύπτει από τις μεγάλου-μήκους διακυμάνσεις της πυκνότητας που συμβαίνουν σε ένα ρευστό κοντά στο κρίσιμο σημείο και συνεισφέρουν στην απόκλιση του ιξώδους στο σημείο αυτό. Τέλος, ο όρος  $\Delta\eta(\rho, T)$ , η υπολειπόμενη συνεισφορά, αντιπροσωπεύει αντίστοιχα, τη συνεισφορά όλων των άλλων επιδράσεων σε υψηλότερες πυκνότητες, συμπεριλαμβανομένων συγκρούσεων πολλαπλών ατόμων, συσχετίσεων μοριακών ταχυτήτων, και μεταφορά ενέργειας κατά τη σύγκρουση.

Ο διαχωρισμός του ιξώδους σ' αυτούς τους 4 όρους είναι πολύ χρήσιμος, διότι είναι δυνατόν σε μεγάλο βαθμό, να γίνει η επεξεργασία των όρων  $\eta_0(T)$ ,  $\eta_1(T)$  και  $\Delta\eta_c(\rho, T)$  θεωρητικά. Επιπλέον είναι δυνατόν να αντλήσουμε πληροφορίες για τους όρους  $\eta_0(T)$  και  $\eta_1(T)$  από τις μετρήσεις. Αντιθέτως, δεν υφίσταται θεωρητικό υπόβαθρο ή βοήθεια για τον υπολογισμό της υπολειπόμενης συνεισφοράς  $\Delta\eta(\rho, T)$ , και έτσι ο υπολογισμός του όρου αυτού βασίζεται εξ ολοκλήρου στις κύριες μετρήσεις.

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί, ότι στην περίπτωση υπολογισμού του ιξώδους του νερού (Huber et al. 2009), χρησιμοποιήθηκε μία εναλλακτική σχέση όπου αντί του αθροίσματος των συνεισφορών προτιμήθηκε ο πολλαπλασιασμός, ως

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) \times \eta_r(\rho, T) \times \eta_{cr}(\rho, T), \quad (11)$$

όπου  $\eta_r(\rho, T)$  συμβολίζει το υπολειπόμενο ιξώδες και  $\eta_{cr}(\rho, T)$  την κρίσιμη συνεισφορά. Πάντως για την εργασία που περιγράφεται σ' αυτή την παρουσίαση, χρησιμοποιήθηκε για το ιξώδες αποκλειστικά η Εξ.(10).

### 5.1 Ιξώδες στο όριο της μηδενικής πυκνότητας

Το ιξώδες στο όριο της μηδενικής πυκνότητας,  $\eta_0(T)$  μπορεί να αναλυθεί ξεχωριστά από τις άλλες συνεισφορές στην Εξ.(10). Για τα απλά μόρια, όπως το υδρογόνο, είναι δυνατόν να υπολογιστούν θεωρητικές τιμές για το ιξώδες αλλά και τη θερμική αγωγιμότητα από το ενδομοριακό δυναμικό. Αυτοί οι υπολογισμοί σήμερα είναι μεγαλύτερης ακρίβειας από οποιαδήποτε μέτρηση σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την επέκταση των δεδομένων σε περιοχές που δεν υπάρχουν κύριες μετρήσεις.

Σύμφωνα με την κινητική θεωρία το ιξώδες ενός καθαρού πολυατομικού αερίου, μπορεί να συσχετιστεί με ένα μοναδικό ολοκλήρωμα διαμόρφωσης συγκρούσεων που να περιέχει όλες τις δυναμικές και στατιστικές πληροφορίες για τις δυαδικές συγκρούσεις μεταξύ των μορίων. Το ολοκλήρωμα αυτό εξαρτάται άμεσα από το ενδομοριακό δυναμικό του καθαρού μορίου, και απαιτεί τουλάχιστον παραμέτρους για το χαρακτηριστικό μήκος και την ενέργεια. Για πρακτικούς λόγους, η σχέση μεταξύ ιξώδους και του ανοιγμένου ολοκληρώματος διαμόρφωσης συγκρούσεων,  $S_{\eta}^*$  ταυτίζεται με αυτή των μονατομικών αερίων και μπορεί να γραφεί ως

$$\eta_0(T) = \frac{0.021357\sqrt{MT}}{\sigma^2 S_{\eta}^*(T^*)} \quad (12)$$

$$\text{όπου } \ln S_{\eta}^*(T^*) = \sum_i \alpha_i (\ln T^*)^i \quad (13)$$

όπου  $\sigma$  συμβολίζει την παράμετρο κλιμάκωσης μήκους,  $T^* = k_B T / \varepsilon$ , και  $\varepsilon/k_B$  είναι η παράμετρος κλιμάκωσης της ενέργειας. Συνήθως υπολογίζονται τρεις ή τέσσερις συντελεστές  $\alpha_i$  στην Εξ.(13), είναι χαρακτηριστικοί του ρευστού και υπολογίζονται από κύριες μετρήσεις στο όριο της μηδενικής πυκνότητας ή πολύ κοντά σ' αυτό.

Ο γραμμικός ως προς την πυκνότητα όρος του ιξώδους,  $\eta_1(T)$ , στην Εξ.(10) είναι σημαντικός σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες και πρέπει να ληφθεί υπόψη αν πρόκειται να κάνουμε μία ακριβή περιγραφή της συμπεριφοράς στην αέρια φάση. Όσο μειώνεται η θερμοκρασία αλλάζει πρόσημο από θετικό σε αρνητικό. Επομένως, το ιξώδες κατά μήκος μιας ισόθερμης, θα πρέπει πρώτα να ελαττώνεται στην αέρια φάση, και στη συνέχεια να αυξάνει με τη θερμοκρασία. Έχει αποδειχθεί (Vogel et al. 1998), ότι τα ρευστά παρουσιάζουν παρόμοια γενική συμπεριφορά του όρου της αρχικής εξάρτησης από την πυκνότητα, που μπορεί να εκφραστεί μέσω του δεύτερου-συντελεστή-ιξώδους-βίριαλ (second-viscosity-virial coefficient),  $B_{\eta}(T)$  ως

$$B_{\eta}(T) = \frac{\eta_1(T)}{\eta_0(T)} \quad (14)$$

Ο ανωτέρω συντελεστής μπορεί να εκφραστεί στην ανοιγμένη μορφή του,  $B_{\eta}^*(T^*)$ , σύμφωνα με τη θεωρία (Rainwater and Friend 1987) για ένα ρευστό Lennard-Jones, ως

$$B_{\eta}^*(T^*) = \frac{B_{\eta}(T)}{N_A \sigma^3} \quad \text{και} \quad B_{\eta}^*(T^*) = \sum_{i=0}^6 b_i (T^*)^{-0.25i} + b_7 (T^*)^{-2.5} + b_8 (T^*)^{-5.5}. \quad (15)$$

Στις ανωτέρω εξισώσεις,  $N_A$  συμβολίζει τον αριθμό Avogadro, ενώ οι σταθερές  $b_i$  έχουν υπολογιστεί με χρήση κύριων μετρήσεων (Vogel et al. 1998). Εφόσον η Εξ.(14) είναι ανεξάρτητη από το ρευστό, για τον υπολογισμό του όρου  $\eta_1(T)$  απαιτούνται μόνον οι παράμετροι κλιμάκωσης του ρευστού  $\sigma$  και  $\varepsilon/k_B$ . Οι ίδιοι αυτοί παράμετροι κλιμάκωσης χρησιμοποιούνται και στον υπολογισμό του όρου στο όριο της μηδενικής πυκνότητας.

Οι Εξ.(12)-(15) αποτελούν ένα καλό τρόπο για τη συσχέτιση του ιξώδους στο όριο της μηδενικής πυκνότητας,  $\eta_0(T)$  και του όρου της αρχικής εξάρτησης από την πυκνότητα,  $\eta_1(T)$ . Πέντε ή περισσότεροι παράμετροι για κάθε ρευστό, μπορούν να βρεθούν με τη χρήση των κύριων μετρήσεων ή και με χρήση τιμών που προέκυψαν θεωρητικά από το ενδομοριακό δυναμικό. Οι παράμετροι αυτοί είναι οι σταθερές  $\alpha_i$  της Εξ.(13), και οι παράμετροι κλιμάκωσης  $\sigma$  και  $\varepsilon/k_B$ .

## 5.2 Κρίσιμη συνεισφορά

Όπως συζητήθηκε στην περίπτωση της θερμικής αγωγιμότητας, το ιξώδες και η θερμική αγωγιμότητα αποκλίνουν στο κρίσιμο σημείο. Η κρίσιμη απόκλιση του ιξώδους στο κρίσιμο σημείο, μπορεί επίσης να περιγραφεί από ένα αντίστοιχο απλοποιημένο μοντέλο (Olchoway and Sengers 1989). Ενώ όμως η απόκλιση αυτή είναι πολύ μεγάλη και ουσιαστικά τείνει στο άπειρο στην περίπτωση της θερμικής αγωγιμότητας, στο ιξώδες η απόκλιση είναι πολύ μικρή και περιορίζεται πολύ κοντά στο κρίσιμο σημείο. Ως παράδειγμα, στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα του αιθανίου και του νερού, ο λόγος  $\Delta\eta_c(\rho, T)/\eta(\rho, T)$  υπερβαίνει το 0.01 μόνον μέσα σε περιοχή 1% της κρίσιμης θερμοκρασίας (Perkins et al. 2014).

Δυστυχώς δεν υπάρχουν αξιόπιστες μετρήσεις για το ιξώδες στην κρίσιμη περιοχή για τα ρευστά που έχουμε μελετήσει ως τώρα. Για το λόγο αυτόν, και καθώς η συνεισφορά αυτή είναι πραγματικά πολύ μικρή στο ιξώδες, ως τώρα έχει αγνοηθεί. Ούτως ή άλλως, πρακτικά είναι πάρα πολύ λίγες οι βιομηχανικές εφαρμογές που χρειάζονται δεδομένα πολύ κοντά στο κρίσιμο σημείο αερίου-υγρού.

## 5.3 Υπολειπόμενη συνεισφορά

Όπως ήδη έχει ειπωθεί, για τον όρο της υπολειπόμενης συνεισφοράς,  $\Delta\eta(\rho, T)$ , δεν υπάρχει θεωρητικό υπόβαθρο. Συνήθως εκφράζεται σε πολυωνυμική μορφή ως συνάρτηση της ανοιγμένης πυκνότητας και ανοιγμένης θερμοκρασίας.

Ο αλγόριθμος που ακολουθήθηκε εδώ, χρησιμοποίησε το λογισμό συμβολικής παλινδρόμησης EUREQA, για την περιγραφή όλων των κύριων μετρήσεων του ιξώδους, αφού έχουν αφαιρεθεί οι πρώτες δύο συνεισφορές της Εξ.(10). Επιπλέον βρέθηκε ότι καλύτερη προσέγγιση επιτεύχθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε μια μορφή που προτάθηκε από το μοντέλο σκληρών σφαιρών (Assael et al. 1992)  $\Delta\eta(\rho_r, T_r) = (\rho_r^{2/3} T_r^{1/2}) F(\rho_r, T_r)$ , όπου το λογισμικό χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της συνάρτησης  $F(\rho_r, T_r)$ . Ως παράδειγμα για το εξάνιο η συνάρτηση είχε τη μορφή (Michailidou et al. 2013),

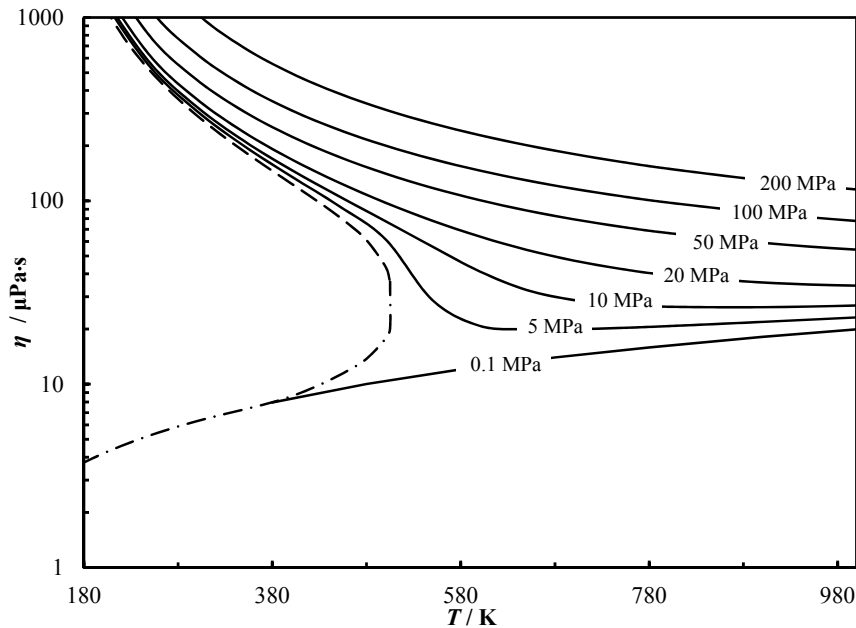
$$\Delta\eta(\rho, T) = (\rho_r^{2/3} T_r^{1/2}) \left\{ \frac{c_0}{T_r} + \frac{c_1}{c_2 + T_r + c_3 \rho_r^2} + \frac{c_4(1 + \rho_r)}{c_5 + c_6 T_r + c_7 \rho_r + \rho_r^2 + c_8 \rho_r T_r} \right\}. \quad (16)$$

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται ως παράδειγμα το υπολογισμένο ιξώδες του εξανίου (Michailidou et al. 2013) ως συνάρτηση της πυκνότητας με παράμετρο τη θερμοκρασία. Οι εξισώσεις που προέκυψαν καλύπτουν μία περιοχή θερμοκρασιών από το τριπλό σημείο ως τους 600 K και πιέσεις ως τα 100 MPa. Η αβεβαιότητα της συσχέτισης είναι 6% (95% επίπεδο εμπιστοσύνης, 2σ). Για την εξαγωγή των εξισώσεων αυτών συλλέχθηκαν 107 άρθρα (έτη 1894-2011) που αντιστοιχούν σε 1,257 μετρήσεις. Η κάθε μία από αυτές τις μετρήσεις αξιολογήθηκε, η θερμοκρασία διορθώθηκε στην κλίμακα ITS 90, και υπολογίστηκε η πυκνότητα από καταστατική εξίσωση. Από αυτές, 532 αποτέλεσαν τις κύριες μετρήσεις στις οποίες στηρίχτηκε η εξαγωγή των συντελεστών της συσχέτισης.

## 6. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή παρουσιάστηκε μία μεθοδολογία που αναπτύχθηκε τελευταία για την εξαγωγή νέων συσχετίσεων αναφοράς για τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες σε ευρεία περιοχή θερμοκρασίας και πίεσης. Ήδη 13 τέτοιες συσχετίσεις έχουν δημοσιευτεί ενώ η 14<sup>η</sup> ολοκληρώνεται σύντομα. Οι συσχετίσεις αυτές έχουν γίνει διεθνώς αποδεκτές, έχουν ενσωματωθεί στο λογισμικό REFPROP και αποτελούν πλέον τα διεθνή πρότυπα για αυτές τις ιδιότητες και αυτά τα ρευστά. Η μελέτη συνεχίζεται.





Σχήμα 3. Ιξώδες του εξανίου ( $\rho_c = 233.18 \text{ kg/m}^3$ ,  $T_c = 507.82 \text{ K}$ ), ως συνάρτηση της πυκνότητας με παράμετρο τη θερμοκρασία

## 7. Ευχαριστίες

Όλη η εργασία που περιγράφηκε γίνεται σε συνεργασία με τους Dr M.L. Huber και Dr R.A. Perkins του Applied Chemicals and Materials Division του NIST. Η συνεργασία μαζί τους υπήρξε και είναι πολύ αποδοτική και ευχάριστη. Οι συγγραφείς του άρθρου εκφράζουν την πολύ μεγάλη χαρά τους για τη συνεργασία αυτή.

## 8. Βιβλιογραφία

- Avgeri S., Assael M.J., Huber M., and Perkins R., "Reference Correlation of the Viscosity of Benzene from the Triple Point to 600 K and up to 150 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2014, to be submitted.
- Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., and Patterson P.M., "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients - I. n-Alkanes", *International Journal of Thermophysics*, 13, p.p. 269-281, 1992.
- Assael M.J., Trusler J.M.P., and Tsolakis Th.F., "Thermophysical Properties of Fluids. An Introduction to their Prediction", 1996, Imperial College Press, London, U.K.
- Assael M.J., Assael I.-A.M., Huber M., Perkins R., and Takata Y., "Correlation of the Thermal Conductivity of Normal and Parahydrogen from the Triple Point to 1000 K and up to 100 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 40, p.p.033101:1-13, 2011.
- Assael M.J., Koini I., Antoniadis K.D., Huber M., Perkins R., and Abdulagatov I.M., "Reference Correlation of the Thermal Conductivity of Sulfur Hexafluoride from the Triple Point to 1000 K and up to 150 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41, p.p. 023104:1-9, 2012a.
- Assael M.J., Mihailidou E.K., Huber M., Perkins R., and Abdulagatov I.M., "Reference Correlation of the Thermal Conductivity of Benzene from the Triple Point to 725 K and up to 500 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41, p.p. 43102:1-9, 2012b.
- Assael M.J., Mylona S.K., Huber M., and Perkins R., "Reference Correlation of the Thermal Conductivity of Toluene from the Triple Point to 1000 K and up to 1000 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41, p.p.023101:1-12, 2012c.

- Assael M.J., Mylona S.K., Tsiglifisi Ch.A., Huber M., and Perkins R. “Reference Correlation of the Thermal Conductivity of n-Hexane from the Triple Point to 600 K and up to 500 MPa”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 42, p.p. 013106:1-8, 2013a.
- Assael M.J., Bogdanou I., Mylona S.K., Huber M., Perkins R., and Vesovic V. “Reference Correlation of the Thermal Conductivity of n-Heptane from the Triple Point to 600 K and up to 250 MPa”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 42, p.p. 023101:1-9, 2013b.
- Assael M.J., Sykioti E.A., Huber M., and Perkins R. “Reference Correlation of the Thermal Conductivity of Ethanol from the Triple Point to 700 K and up to 500 MPa”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 42, p.p. 023102:1-9, 2013c.
- Huber M.L., Perkins R.A., Laesecke A., Friend D.G., Sengers J.V., Assael M.J., Metaxa I.N., Vogel E., Mares R., and Miyagawa K., “New International Formulation for the Viscosity of H<sub>2</sub>O”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 38, p.p.101-126, 2009.
- Huber M.L., Perkins R.A., Friend D.G., Sengers J.V., Assael M.J., Metaxa I.N., Miyagawa K., Hellmann R., and Vogel E., “New International Formulation for the Thermal Conductivity of H<sub>2</sub>O”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41, p.p. 033102:1-24, 2012.
- Michailidou E.K., Assael M.J., Huber M., and Perkins R., “Reference Correlation of the Viscosity of n-Hexane from the Triple Point to 600 K and up to 100 MPa”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 42, p.p. 033104:1-12, 2013.
- Michailidou E.K., Assael M.J., Huber M., Perkins R., and Abdulagatov I.M., “Reference Correlation of the Viscosity of n-Heptane from the Triple Point to 600 K and up to 248 MPa”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2014, submitted.
- Millat J., Vesovic V., and Wakeham W.A., “On the Validity of the Simplified Expression for the Thermal Conductivity of Thijsse”, *Physica A* 148, p.p. 153-164, 1988.
- Olchowy G.A., and Sengers J.V., “A Simplified Representation of the Thermal Conductivity of Fluids in the Critical Region”, *International Journal of Thermophysics*, 10, p.p. 417-426, 1989.
- Perkins R.A., Sengers J.V., Abdulagatov I.M., and Huber M.J., “Simplified Model for the Critical Enhancement of Molecular Fluids”, *International Journal of Thermophysics*, 34, p.p. 191-212, 2013.
- Perkins R.A., Huber M.L., Assael M.J., Michailidou E.K., Mylona S.K., and Sykioti E.A., “Reference Correlations for the Viscosity and Thermal Conductivity of Fluids over Extended Range of Conditions: n-Hexane in the Vapor, Liquid and Supercritical Regions”, *Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2014, in press.
- Rainwater J.C., and Friend D.G., “2<sup>nd</sup>-Viscosity and Thermal Conductivity Virial-Coefficients of Gases – Extension to Low Reduced Temperatures”, *Physical Review A*, 36, p.p. 4062- 4066, 1987.
- Sykioti E.A., Assael M.J., Huber M., and Perkins R., “Reference Correlation of the Thermal Conductivity of Methanol from the Triple Point to 700 K and up to 200 MPa”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 42, p.p. 043101:1-10, 2013.
- Vogel E., Kuchenmeister C., and Bich E., “Reference Correlation for the Viscosity of Propane”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27, p.p. 947- 970, 1998.