ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΤΙΜΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΙΞΩΔΕΣ ΥΓΡΩΝ

M.I. Ασσαέλ[1], Σ. Μονογενίδου[1], M.L. Huber[2], R.A. Perkins[2], E.F. May[3]
[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη 54636
[2]Applied Chemicals and Materials Division, National Institute of Standards and Technology, 325 Broadway, Boulder, Colorado 80305, USA
[3] Fluid Science & Resources Division, University of Western Australia, Crawley, Australia
e-mail: assael@auth.gr

Περίληψη

Στο άρθρο αυτό παρουσιάζονται πρότυπες τιμές και συσχετίσεις για τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες καθαρών ρευστών. Οι τιμές και οι συσχετίσεις αυτές που προκύπτουν από το συνδυασμό αυστηρά αξιολογημένων μετρήσεων και θεωρίας, χρησιμεύουν μεταξύ άλλων, στη βαθμονόμηση οργάνων, στην επικύρωση ή επέκταση μοντέλων, σε διάφορες εμπορικές συναλλαγές ή και στο σχεδιασμό διεργασιών.

Λέξεις-Κλειδιά: θερμική αγωγιμότητα, ιξώδες, πρότυπες συσχετίσεις, πρότυπες τιμές.

Abstract

In this paper reference values and reference correlations for the thermal conductivity and viscosity of pure fluids are reviewed. Such reference values and correlations, developed through critically assessed measurements and theory, serve to help calibrate instruments, validate or extend models, and underpin some commercial transactions or designs among other purposes.

Keywords: reference correlations, reference values, thermal conductivity, viscosity.

1. Εισαγωγή

Στο άρθρο αυτό εξετάζουμε πρότυπες τιμές και συσχετίσεις για δύο σημαντικές ιδιότητες ρευστών, τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες. Οι διεθνώς αποδεκτές '**πρότυπες τιμές**' (γνωστές και ως 'τιμές αναφοράς') εξυπηρετούν δύο κυρίως σκοπούς: α) παρέχουν τιμές για να επιβεβαιωθεί η σωστή λειτουργία, η πειραματική αβεβαιότητα και η επαναληψιμότητα ενός νέου απόλυτου οργάνου, β) ενώ στην περίπτωση οργάνων που λειτουργούν σε σχετική βάση, παρέχουν τον τρόπο βαθμονόμησης μιας άγνωστης σταθεράς ή περισσοτέρων, στην εξίσωση του οργάνου. Οι πρότυπες τιμές ιδιοτήτων αναφέρονται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση, ή σε ένα μικρό συγκεκριμένο αριθμό θερμοκρασιών και πιέσεων και χαρακτηρίζονται από τη χαμηλότερη αβεβαιότητα κατά το χρόνο της αποδοχής τους.

Οι '**πρότυπες συσχετίσεις**' ιδιοτήτων μεταφοράς καθαρών ρευστών, καλύπτουν μία πολύ ευρεία περιοχή συνθηκών – τυπικά από τη θερμοκρασία του τριπλού σημείου ως 1000 K και ως 100 MPa πίεση – και έχουν εξαχθεί με την δυνατόν χαμηλότερη αβεβαιότητα (παρόλο που συνήθως είναι αρκετά υψηλότερη από αυτή των πρότυπων τιμών). Μεταξύ

των δύο αυτών κατηγοριών, υπάρχουν οι '**περιορισμένες πρότυπες συσχετίσεις**' που αναφέρονται σε περιορισμένο εύρος συνθηκών, και είναι συνήθως συγκεκριμένου βιομηχανικού ή επιστημονικού ενδιαφέροντος. Όπου είναι δυνατόν οι πρότυπες συσχετίσεις αλλά και οι περιορισμένες πρότυπες συσχετίσεις, θα πρέπει να συμφωνούν με τυχόν πρότυπες τιμές που μπορεί να έχουν οριστεί για το ρευστό αυτό.

Το παρόν άρθρο εστιάζει στην έρευνα τριών οργανισμών που δραστηριοποιούνται στην περιοχή των πρότυπων τιμών και συσχετίσεων για τις ιδιότητες μεταφοράς. Το *National Institute of Standards and Technology* (NIST) στο Boulder, CO, USA, εμπλέκεται στην ανάπτυξη πρότυπων συσχετίσεων για τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες προκειμένου να τις ενσωματώσει στα λογισμικά που αναπτύσσει. Η *International Association for Transport Properties* (IATP), πρώην *Subcommittee on Transport Properties of IUPAC*, εστιάζει κυρίως στην πρόταση πρότυπων τιμών. Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί και η *International Association for the Properties of Water and Steam*, που από το 1929 είναι αυτή που αναπτύσσει τις πρότυπες συσχετίσεις και τιμές ειδικά για τις ιδιότητες του νερού και του υδρατμού, συμπεριλαμβανομένων και των ιδιοτήτων μεταφοράς.

2. Πρότυπες Τιμές

2.1. Θερμική Αγωγιμότητα

Η ακριβής μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ενός ρευστού, λ, είναι πάρα πολύ δύσκολη, καθότι απαιτεί τη μεταφορά θερμότητας μόνον με αγωγή (και όχι με συναγωγή ή ακτινοβολία). Κατά συνέπεια αυτού, μόνον το 1951 έγινε δυνατή η πρόταση μιας πρότυπης τιμής για την ιδιότητα αυτή. Ειδικότερα προτάθηκε (Riedel 1951), η θερμική αγωγιμότητα του υγρού τολουολίου (το οποίο βρίσκεται εύκολα σε υψηλή καθαρότητα), ως πρότυπη τιμή στους 293.15 K και 0.1 MPa. Το 1986, στο πλαίσιο των ραγδαίων εξελίξεων στις τεχνικές μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας (λόγω της επανάστασης στα ηλεκτρονικά) κυρίως στη μέτρηση υγρών, προτάθηκε μια πλήρης επανεξέταση των πρότυπων τιμών για τη θερμική αγωγιμότητα (Nieto de Castro et al. 1986). Η έρευνα διεξήχθη υπό την αιγίδα της *International Association for Transport Properties*, IATP. Η επανεξέταση βασίστηκε σε μία αυστηρή κριτική αξιολόγησης των πειραματικών μετρήσεων της θερμικής αγωγιμότητας πολλών υγρών και πρότεινε την κατηγοριοποίησή τους σε κύριες η δευτερεύουσες με βάση τα ακόλουθα κριτήρια (Nieto de Castro et al. 1986):

(i) Οι μετρήσεις θα πρέπει να έχουν πραγματοποιηθεί σε μια 'κύρια' συσκευή μέτρησης, δηλαδή να περιγράφεται από μια ολοκληρωμένη εξίσωση λειτουργίας που να προκύπτει από αντίστοιχη θεωρία.

(ii) Η μορφή της εξίσωσης λειτουργίας θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ευαισθησία της θερμικής αγωγιμότητας στις βασικές μεταβλητές δεν θα πρέπει να ενισχύει τυχόν λάθη της μέτρησης.

(iii) Όλες οι βασικές μεταβλητές θα πρέπει να είναι μετρήσιμες με ένα χαμηλό ποσοστό αβεβαιότητας.

(iv) Η δημοσιευμένη εργασία θα πρέπει να περιλαμβάνει περιγραφή των μεθόδων καθαρισμού για τα καθαρά ρευστά και επικυρωμένη εκτίμηση καθαρότητας (ή τον κατάλληλο χαρακτηρισμό ενός μίγματος).

(v) Οι μετρήσεις θα πρέπει να δίνονται ως μη εξομαλυμένες τιμές. Ενώ τα διαγράμματα και οι εξισώσεις μπορεί να είναι χρήσιμα για τον αναγνώστη, δεν επαρκούν για τον χαρακτηρισμό των μετρήσεων ως κύριες μετρήσεις.

Μ.Ι. Ασσαέλ[1], Σ. Μονογενίδου[1], M.L. Huber[2], R.A. Perkins[2], E.F. May[3], [1]Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, [2]NIST, Boulder, CO, USA, [3]University of Western Australia, Australia

(vi) Αναλυτικές ποσοτικές εκτιμήσεις την αβεβαιότητας των δημοσιευμένων τιμών θα πρέπει να δίνονται, βασισμένες στις καθιερωμένες εκφράσεις για την αβεβαιότητα σε μετρήσεις (GUM) και λαμβάνοντας υπόψη όλες τις πηγές αβεβαιότητας στις πειραματικές μετρήσεις συμπεριλαμβανομένων πιθανών συστηματικών σφαλμάτων.

(vii) Λόγω της επιθυμίας να εξαχθούν υψηλής ακρίβειας πρότυπες τιμές, τα όρια θα πρέπει να αναφέρονται στο 95 % επίπεδο εμπιστοσύνης και συνήθως απαιτείται να είναι κάτω του 1.5 %.

Για την ανάπτυξη πρότυπων τιμών η και πρότυπων συσχετίσεων, χρησιμοποιούνται μόνο κύριες μετρήσεις, εφόσον αυτές υπάρχουν.

α) Πρότυπες Τιμές για την Θερμική Αγωγιμότητα Υγρών

Το τολουόλιο και το νερό έχουν προταθεί ως πρότυπα υγρά για την θερμική αγωγιμότητα. Το 1986 οι ακόλουθες τιμές της θερμικής αγωγιμότητας, λ, οι οποίες ισχύουν μέχρι και σήμερα (Nieto de Castro et al. 1986), προτάθηκαν ως πρότυπες τιμές:

Για το τολουόλιο, 298.15 K και 0.1 MPa $\lambda = 0.1311 \pm 0.0026$ W m^{-1} K^{-1} (1)

Για το νερό, 298.15 K και 0.1 MPa $\lambda = 0.6067 \pm 0.0122$ W m^{-1} K^{-1}. (2)

Οι ανωτέρω αβεβαιότητες αναφέρονται στο 95% επίπεδο εμπιστοσύνης. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας για το τολουόλιο δίνεται από τις ακόλουθες εξισώσεις (Nieto de Castro et al. 1986), που ισχύουν μέχρι και σήμερα, όπου $T^*=(T/298.15\ \mathrm{K})$, και $\lambda^*=(\lambda(T)/\lambda(298.15\ \mathrm{K}))$:

$230\ \mathrm{K} \le T \le 360\ \mathrm{K}$ $\lambda^* = 1.68182 - 0.682022\ T^*$ (3)

$189\ \mathrm{K} \le T \le 360\ \mathrm{K}$ $\lambda^* = 1.45210 - 0.224229\ T^* - 0.225873\ T^{*2}$. (4)

Η αβεβαιότητα της Εξίσωση (3) είναι 2.2% και της Εξίσωση (4) είναι 2.6%, σε 95% επίπεδο εμπιστοσύνης.

Στην περίπτωση του νερού, η IAPWS (Huber et al. 2012) προτείνει την ακόλουθη εξίσωση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε πίεση 0.1 MPa και σε θερμοκρασιακό εύρος από $273.15\ \mathrm{K} \le T \le 383.15\ \mathrm{K}$,

$$\lambda(T)/1\ \mathrm{mW\,m^{-1}\,K^{-1}} = 1.663 T_\mathrm{r}^{-1.15} - 1.7781 T_\mathrm{r}^{-3.4} + 1.1567 T_\mathrm{r}^{-6} - 0.432115 T_\mathrm{r}^{-7.6}, \quad (5)$$

όπου $T_\mathrm{r} = T/(300\ \mathrm{K})$. Η αβεβαιότητα αυτής της εξίσωσης είναι 1.5 % σε 95% επίπεδο εμπιστοσύνης. Άλλες πρότυπες τιμές θερμικής αγωγιμότητας υγρών, χαρακτηρίζονται από ελαφρώς χειρότερη αβεβαιότητα, π.χ. για το κ-επτάνιο, (Nieto de Castro et al. 1986) το βενζόλιο (Assael et al. 1990), και άλλες.

β) Πρότυπες Τιμές για τη Θερμική Αγωγιμότητα Αερίων.

Σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί τις τελευταίες δυο δεκαετίες στην πρόταση πρότυπων τιμών για την θερμική αγωγιμότητα των ευγενών αερίων σε χαμηλές πυκνότητες. Αυτό είναι κυρίως αποτέλεσμα των θεωρητικών επιτευγμάτων στον προσδιορισμό του διαμοριακού δυαδικού δυναμικού για τα ευγενή αέρια, που έγινε δυνατό λόγω των ραγδαίων εξελίξεων στην υπολογιστική ισχύ. Οι Cencek et al.(Cencek et al. 2012) ανέπτυξαν το πιο ακριβές δυαδικό δυναμικό ως σήμερα και το χρησιμοποίησαν για να

υπολογίσουν τις θερμοφυσικές ιδιότητες του ηλίου στο όριο της μηδενικής πυκνότητας, σε θερμοκρασιακό εύρος από (1 έως 10^4) K με αβεβαιότητες που είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις αντίστοιχες των ακριβέστερων μετρήσεων στις ίδιες καταστάσεις. Οι υπολογισμοί των Cencek et al. (Cencek et al. 2012) οδηγούν στην ακόλουθη πρότυπη τιμή για τη θερμική αγωγιμότητα του ηλίου στους 298.15 K, 0.1 MPa,

$$\lambda_{He} = 0.155\,000\,8 \pm 0.000\,001\,5 \text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad (6)$$

Στις Εξισώσεις (6) – (10) τα όρια σφάλματος αναφέρονται σε 68% εύρος εμπιστοσύνης. Οι May et al.(May et al. 2006, May et al. 2007) έδειξαν ότι για τα ευγενή αέρια ο λόγος της θερμικής αγωγιμότητας ως προς το ιξώδες, (λ/η), μπορεί να υπολογιστεί με πολύ χαμηλή αβεβαιότητα χρησιμοποιώντας ένα σύγχρονο διαμοριακό δυναμικό σε συνδυασμό με την κλασσική κινητική θεωρία. Έτσι, συνδυάζοντας λόγους (λ/η) υπολογισμένους από το διαμοριακό δυναμικό των Hellmann και συνεργατών (Bich et al. 2008, Vogel et al. 2010, Jäger et al. 2016, Hellmann et al. 2017) με λόγους πρότυπων μετρήσεων ιξώδους, χρησιμοποίησαν τις υπολογισμένες ιδιότητες του ηλίου ώστε να προσδιορίσουν τις ακόλουθες προτεινόμενες πρότυπες τιμές για τη θερμική αγωγιμότητα του νέου, κρυπτού, και ξένου στους 298.15 K, 0.1 MPa.

$$\lambda_{Ne} = 0.049193 \pm 0.000016 \text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad \lambda_{Ar} = 0.017668 \pm 0.000005 \text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad (8)$$
$$\lambda_{Kr} = 0.009457 \pm 0.000003 \text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad \lambda_{Xe} = 0.005505 \pm 0.000006 \text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad (10)$$

Οι ιδιότητες μεταφοράς που υπολογίζονται με τον τρόπο αυτό δηλαδή χρησιμοποιώντας διαμοριακό δυναμικό, αναφέρονται στο όριο της μηδενικής πυκνότητας. Για συγκρίσεις με πειραματικές τιμές, η θεωρητικές τιμές θα πρέπει να διορθωθούν στην πίεση στην οποία έγινε η μέτρηση χρησιμοποιώντας την αρχική εξάρτηση από την πυκνότητα, της ιδιότητας αυτής. Η αρχική εξάρτηση από την πυκνότητα, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη θεωρία αντίστοιχων καταστάσεων των Rainwater-Friend (Rainwater and Friend 1987). Οι τιμές των λ_{Ne}, λ_{Ar}, λ_{Kr}, και λ_{Xe} στους 298.15 K που δίνονται στις Εξισώσεις (7) - (10) έχουν διορθωθεί για την αρχική εξάρτηση πυκνότητας χρησιμοποιώντας τις σχέσεις των Bich et al., (Bich et al. 2008), διορθώσεις οι οποίες ανέρχονται περίπου σε 0.04%, 0.23 %, 0.41 % and 0.71 %, αντίστοιχα.

Αξιοσημείωτο ότι οι σύγχρονες πρότυπες τιμές για τα μονοατομικά αέρια στους 298.15 K και 0.1 MPa διαφέρουν από τις τιμές θερμικής αγωγιμότητας του Πίνακα 1 που προτάθηκαν από τον Kestin (Kestin et al. 1980) το 1980 κατά λιγότερο από 0.35 %. Αυτό βρίσκεται ουσιαστικά εντός της εκτιμώμενης αβεβαιότητας (Kestin et al. 1980) (0.6% σε εύρος 298 – 473 K, και ±1% σε εύρος 473 – 773 K, σε 95% επίπεδο εμπιστοσύνης). Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των May et al. (May et al. 2006, May et al. 2007) οι προαναφερόμενες τιμές που προτάθηκαν από τους Cencek et al. (Cencek et al. 2012) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σήμερα ως πρότυπες τιμές για τη θερμική αγωγιμότητα των αερίων στα 298.15 K. Για υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν οι τιμές που δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Πρότυπες τιμές θερμικής αγωγιμότητας ευγενών αερίων σε 0.1 MPa (Kestin et al. 1980). Αυτές είναι ίδιες με τις πρότυπες τιμές που υπολογίστηκαν με βάση τις ιδιότητες του ηλίου και διαμοριακά δυναμικά, εντός της αβεβαιότητας του.

	Θερμική Αγωγιμότητα, $mWm^{-1}\,K^{-1}$				
T/K	He	Ne	Ar	Kr	Xe
298.15	155.3	49.24	17.67	9.451	5.482
373.15	181.1	57.84	21.36	11.63	6.852
573.15	244.7	76.79	29.60	16.50	10.07
773.15	302.0	93.39	36.50	20.64	12.81

Για πιέσεις ως 30 MPa και σε θερμοκρασία 300.65 K, η θερμική αγωγιμότητα του αργού αερίου δίνεται από την εξίσωση (Kestin et al. 1980)

$$\lambda = 17.751 + 21.402\times10^{-3}\rho + 27.247\times10^{-6}\rho^2 , \qquad (11)$$

όπου λ δίνεται σε μW m^{-1} K^{-1} και ρ σε kg m^{-3}.

Πολλές πρότυπες συσχετίσεις για τα αέρια αυτά, όπως αυτές που συναντώνται π.χ. στη βάση δεδομένων REFPROP του NIST, μπορεί να δώσουν λίγο διαφορετικές τιμές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι πρότυπες συσχετίσεις δεν χαρακτηρίζονται από τόσο μικρή αβεβαιότητα όσο οι πρότυπες τιμές. Οι πρότυπες τιμές είναι πιο ακριβείς από τις πρότυπες συσχετίσεις και αυτές οι τιμές θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για βαθμονομήσεις, κ.α. όταν υπάρχουν. Τέλος να αναφέρουμε επίσης ότι οι ημερομηνίες και οι πηγές που σχετίζονται με μια πρότυπη τιμή ή μια συγκεκριμένη πρότυπη συσχέτιση (μέσα σε μια τράπεζα δεδομένων) είναι σημαντικοί παράγοντες στην επιλογή της κατάλληλης πρότυπης τιμής.

2.2. Ιξώδες

Σ' αυτό το άρθρο, εξετάζουμε μόνο το ιξώδες Νευτονικών ρευστών - τον συντελεστή της γραμμικής απόκλισης σε μια απείρως μικρή ταχύτητα διάτμησης.

α) Πρότυπες Τιμές για το ιξώδες Υγρών

Η τιμή του ιξώδες του νερού αποτελεί την πιο σημαντική πρότυπη τιμή ιξώδους για την ιξωδομετρία και η *International Association for the Properties of Water and Steam* (IAPWS) διατηρεί τα ισχύοντα διεθνή πρότυπα για το νερό. Σε πλήρη συμφωνία με την IAPWS, το διεθνές πρότυπο ISO/TR 3666:1998 παρέχει ακόμα μια διεθνώς συμφωνημένη τιμή για το ιξώδες, μ, του υγρού νερού στους 293.15 K και ατμοσφαιρική πίεση (0.101325 MPa), ως

$$\mu = 1.0016 \text{ mPa s} . \qquad (12)$$

Αυτή η τιμή έχει αβεβαιότητα στα 0.17 % (σε 95 % επίπεδο εμπιστοσύνης). Η πρότυπη τιμή είναι κυρίως βασισμένη στην πειραματική τιμή 1.0019 mPa s που δημοσιεύτηκε από τους Swindells et al.(Swindells et al. 1952) το 1952, και ήταν επίσης η βάση του ISO/TR 3666:1977. Η τιμή που δίνεται στην Εξίσωση (12), έχει διορθωθεί σύμφωνα με την θερμοκρασιακή κλίμακα ITS-90.

Η πρότυπη εξίσωση της IAPWS (Huber et al. 2009) σε 0.1 MPa από 253.15 K - 383.15 K είναι

$$\mu(T)/1\,\mu\text{Pa s} = 280.68T_r^{-1.9} + 511.45T_r^{-7.7} + 61.131T_r^{-19.6} + 0.459.03T_r^{-40.0}\,, \qquad (13)$$

όπου $T_r = T/(300\text{ K})$. Η αβεβαιότητα αυτής της εξίσωσης είναι 1.5 % σε 95 % επίπεδο εμπιστοσύνης.

β) Πρότυπες Τιμές για το Ιξώδες Αερίων

Στην περίπτωση του ιξώδους των αερίων, η προαναφερθείσα εξέλιξη στην κινητική θεωρία επιτρέπει τον υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του ηλίου σε χαμηλές πυκνότητες και καταλήγει στο πλέον ακριβές πρότυπο ιξώδους, με μια σχετική αβεβαιότητα γύρω στο 10^{-5} σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Οι (Cencek et al. 2012) συνδυάζοντας

α) πρότυπες τιμές πειραματικών λόγων ιξωδών,
β) τιμές ιξώδους του ηλίου που προέκυψαν από το διαμοριακό δυναμικό, και
γ) την αρχική εξάρτηση πυκνότητας που προτάθηκε από τους Berg και Moldover (Berg and Moldover 2012),

υπολόγισαν με πολύ χαμηλή αβεβαιότητα, τα ιξώδη των H_2, CH_4, Ne, N_2, C_2H_6, Ar, C_3H_8, Kr, Xe, και SF_6 στους 298.15 K και 0.1 MPa (δείτε Πίνακα 2).

Πίνακας 2: Πρότυπες τιμές ιξώδους 11 αερίων στους 298.15 K και 0.1 MPa (Berg and Moldover 2012), συμπεριλαμβανομένης της αβεβαιότητας σε 95 % επίπεδο εμπιστοσύνης, $u(\eta)$..

Αέριο	η / μPa s	$u(\eta)$ / μPa s	Αέριο	η / μPa s	$u(\eta)$ / μPa s
He	19.8519	0.0009	Kr	25.3371	0.0182
N_2	17.7620	0.0099	C_2H_6	9.2398	0.0075
Ar	22.5844	0.0125	H_2	8.9011	0.0060
CH_4	11.0769	0.0075	C_3H_8	8.1327	0.0081
Xe	23.0514	0.0152	SF_6	15.2288	0.0216
Ne	31.7124	0.0200			

Οι πρότυπες τιμές για το ιξώδες των ευγενών αερίων σε 0.1 MPa και θερμοκρασίες ως 773 K που προτάθηκαν (Wakeham et al. 1991) δίνονται στον Πίνακα 3. Αυτές οι τιμές διαφέρουν από τις τιμές ιξώδους για τα ευγενή αέρια στους 298.15 K και 0.1 MPa του Πίνακα 2, λιγότερο από 0.33 %, και ουσιαστικά συμφωνούν με τις εκτιμήσεις αβεβαιότητας των Wakeham et al. (Wakeham et al. 1991) (0.2 % σε εύρος 298 – 473 K, και 0.4 % σε εύρος 473 – 773 K).

Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι το πρόγραμμα REFPROP του NIST, που θα αναφερθεί στην επόμενη ενότητα χρησιμοποιεί πρότυπες συσχετίσεις για πάρα πολλά ρευστά. Οι πρότυπες συσχετίσεις, καθότι αναφέρονται σε πολύ ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων, χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη αβεβαιότητα. Οι τιμές που υπολογίζονται από τις συσχετίσεις αυτές συμφωνούν όμως με τις ανωτέρω πρότυπες τιμές εντός της αμοιβαίας αβεβαιότητά τους. Για τη βαθμονόμηση των οργάνων, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνον πρότυπες τιμές.

Πίνακας 3: Πρότυπες τιμές ιξώδους ευγενών αερίων σε 0.1 MPa (Wakeham et al. 1991).

	Ιξώδες, μPa s				
T/K	He	Ne	Ar	Kr	Xe
298.15	19.86	31.76	22.62	25.39	23.09
373.15	23.16	37.06	27.32	31.22	28.84
573.15	31.28	49.50	37.83	44.28	42.38
773.15	38.60	60.19	46.63	55.34	53.84

Ιξώδη αερίων σε ελαφρώς υψηλότερες πιέσεις, με αβεβαιότητες συγκρίσιμες αυτών που έχουν επιτευχθεί σε 0.1 MPa μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας την τεχνική του ιξωδομέτρου δύο τριχοειδών σωλήνων (Berg et al. 2014). Αυτή η προτεινόμενη προσέγγιση εκμεταλλεύεται τη χαμηλή τιμή του ιξώδους του ηλίου, που σημαίνει ότι η τιμή σε πίεση διαφέρει ελάχιστη από την τιμή που υπολογίζεται από το διαμοριακό δυναμικό μέσω της κινητικής θεωρίας. Συνήθως το ιξώδες του αζώτου σε πίεση ως 30 MPa, και θερμοκρασία 298.15 K, χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση οργάνων, ως (Wakeham et al. 1991)

$$\mu = 17.763 + 0.86870\times10^{-2}\rho + 0.14240\times10^{-3}\rho^2, \qquad (14)$$

όπου το ιξώδες, μ, δίνεται σε μPa s και η πυκνότητα, ρ, σε kg m^{-3}.

Πίνακας 4: Ρευστά για τα οποία υπάρχουν πρότυπες συσχετίσεις μεγάλου εύρους για το ιξώδες και τη θερμική αγωγιμότητα (Huber et al. 2018)

Ρευστό		**Ρευστό**		**Ρευστό**		**Ρευστό**	
αργό	μ, λ	μεθάνιο	μ, λ	αιθυλένιο	μ, λ	R12	λ
ήλιο-4	μ, λ	αιθάνιο	μ, λ	προπυλένιο	λ	R23	μ, λ
κρυπτό	μ, λ	προπάνιο	μ, λ	βενζόλιο	μ, λ	R113	λ
ξένο	μ, λ	*κ*-βουτάνιο	μ, λ	αιθυλοβενζόλιο	μ, λ	R114	λ
άζωτο	μ, λ	ισοβουτάνιο	μ, λ	τολουόλιο	μ, λ	R123	μ, λ
οξυγόνο	μ, λ	*κ*-πεντάνιο	μ, λ	*o*-ξυλόλιο	μ, λ	R1233zd(E)	λ
υδρογόνο	μ, λ	ισοπεντάνιο	λ	*μ*-ξυλόλιο	μ, λ	R1234yf	μ, λ
π-υδρογόνο	μ, λ	κυκλοπεντάνιο	λ	*π*-ξυλόλιο	μ, λ	R1234ze(E)	μ, λ
υδρόθειο	μ	*κ*-εξάνιο	μ, λ	μεθανόλη	μ, λ	R125	μ, λ
διοξείδιο άνθρακα	μ, λ	κυκλοεξάνιο	μ, λ	αιθανόλη	μ, λ	R134a	μ, λ
νερό	μ, λ	μεθυλο-κυκλοεξάνιο	λ	ελαϊκός μεθυλεστέρας	λ	R152a	μ, λ
βαρύ ύδωρ	μ, λ	προπυλο-κυκλοεξάνιο	λ	λινολεϊκός μεθυλεστέρας	λ	R161	μ, λ
αμμωνία	μ, λ	*κ*-επτάνιο	μ, λ	διμεθυλοαιθέρας	μ	R245fa	μ, λ
εξαφθοριούχο θείο	μ, λ	*κ*-οκτάνιο	μ, λ			RC318	λ
		κ-εννεάνιο	μ, λ			Novec 649	μ
		κ-δεκάνιο	μ, λ				
		κ-ενδεκάνιο	μ, λ				
		κ-δωδεκάνιο	μ, λ				

Μ.Ι. Ασσαέλ[1], Σ. Μονογενίδου[1], M.L. Huber[2], R.A. Perkins[2], E.F. May[3], [1]Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, [2]NIST, Boulder, CO, USA, [3]University of Western Australia, Australia

3. Πρότυπες συσχετίσεις

Το *National Bureau of Standards* (NBS) ιδρύθηκε το 1901, και το 1988 μετονομάστηκε σε *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Το 1989 διέθεσε το λογισμικό REFPROP (*REFrigerant PROPerties*), τα οποίο το 2002 εξελίχτηκε στο REFPROP (*REFerence PROPerties*), και εκεί πρωτοεμφανίστηκε ο όρος 'πρότυπες συσχετίσεις' στις ιδιότητες μεταφοράς. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα ρευστά για τα οποία υπάρχουν συσχετίσεις μεγάλου εύρους για τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες και χρησιμοποιούνται στο REFPROP.

4. Περιορισμένες πρότυπες συσχετίσεις

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι περιορισμένες πρότυπες συσχετίσεις αναφέρονται σε περιορισμένο εύρος συνθηκών, και είναι συνήθως συγκεκριμένου βιομηχανικού ή επιστημονικού ενδιαφέροντος. Παρουσιάζουμε τις ακόλουθες περιορισμένες πρότυπες συσχετίσεις ως παραδείγματα,

α) Ιξώδες και θερμική αγωγιμότητα τιγμένων μετάλλων

β) Ιξώδες υγρών υψηλού ιξώδους

4.1. Πρότυπες συσχετίσεις ιξώδους και θερμικής αγωγιμότητας τιγμένων μετάλλων

Ακολουθώντας την ανάγκη για πρότυπες τιμές ιξώδους και θερμικής αγωγιμότητας των τηγμένων μετάλλων όπως διαπιώθηκε επί σειρά ετών, το 2006 ξεκίνησε από την *International Association for Transport Properties*, IATP, ένα πρόγραμμα με σκοπό την κριτική αξιολόγηση της πυκνότητας, του ιξώδους και της θερμικής αγωγιμότητας επιλεγμένων τηγμένων μετάλλων. Ως τώρα έχουν προταθεί πρότυπες συσχετίσεις για το ιξώδες των: Al, Fe (Assael et al. 2006), Cu, Sn (Assael et al. 2010), Ag, Bi, Ni, Pb, Sn (Assael et al. 2012), Cd, Co, Ga, Hg, In, Si, Th, Zn (Assael et al. 2012) και την θερμική αγωγιμότητα των: Bi, Co, Ge, Si (Assael et al. 2017) και Cu, Ga, Fe, In, Ni, Pb, Sn (Assael et al. 2017).

4.2. Πρότυπες συσχετίσεις ιξώδους υγρών υψηλού ιξώδους

Για υγρά υψηλότερου ιξώδους, έχει πρόσφατα προταθεί από την IATP (Comuñas et al. 2013, Mylona et al. 2014), συσχετίσεις για το ιξώδες του σκουαλενίου, α) συναρτήσει θερμοκρασίας σε ατμοσφαιρική πίεση, β) συναρτήσει θερμοκρασίας και πίεσης, 273 K ως 473 K, και ως 200 MPa. Το ιξώδες του σκουαλένιου καλύπτει ένα εύρος από 0.5 ως 140 mPa s.

Πολύ πρόσφατα, προτάθηκε επίσης από την IATP (Wakeham et al. 2017) μια νέα πρότυπη συσχέτιση για το ιξώδες του Tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM). Η νέα συσχέτιση σχεδιάστηκε για να εξυπηρετεί βιομηχανικές εφαρμογές για την βαθμονόμηση ιξωδομέτρων σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, ως αυτά που συναντούνται στην εξερεύνηση των αποθεμάτων πετρελαίου και στη λίπανση. Η συσχέτιση καλύπτει θερμοκρασίες από 303 ως 477 K, πιέσεις από 0.1 ως 200 MPa και ιξώδη από 1.6 ως 760 mPa s. Η αβεβαιότητα στα δεδομένα είναι της τάξεως του 3.2 % σε 95 % επίπεδο εμπιστοσύνης.

5. Συμπεράσματα

Στο παρόν άρθρο παρουσιάστηκαν πρότυπες τιμές και συσχετίσεις για την θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες πολλών ρευστών που χρησιμοποιούνται σήμερα. Επίσης, αναφέρθηκαν τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των πρότυπων τιμών και συσχετίσεων αυτών.

Παρόλο που φαίνεται ότι υπάρχουν πρότυπες συσχετίσεις για πολλά ρευστά καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος συνθηκών, απαιτείται ακόμα πολύ δουλειά στην περιοχή αυτή, κυρίως σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασιών και πιέσεων και σε ρευστά που δεν εμφανίζονται στους πίνακες. Για τα αέρια σε χαμηλές πυκνότητες, ο θεωρητικός υπολογισμός έχει αναπτυχθεί πάρα πολύ και συνεχώς περιλαμβάνει περισσότερα ρευστά. Απαιτείται όμως πολύ μελέτη ακόμα για το θεωρητικό υπολογισμό των ιδιοτήτων σε πίεση, λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις σύγκρουσης τριών μορίων, καθώς και να μελετηθούν μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων αυτών σε υγρή κατάσταση.

6. Αναφορές

Assael, M. J., K. D. Antoniadis, W. A. Wakeham, M. L. Huber and H. Fukuyama (2017). "Reference correlations for the thermal conductivity of liquid bismuth, cobalt, germanium and silicon." J. Phys. Chem. Ref. Data **46**: 033101.

Assael, M. J., I. J. Armyra, J. Brillo, S. Stankus, J. Wu and W. A. Wakeham (2012). "Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Mercury, Indium, Silicon, Thallium, and Zinc." J. Phys. Chem. Ref. Data **41**: 33101.

Assael, M. J., A. Chatzimichailidis, K. D. Antoniadis, W. A. Wakeham, M. L. Huber and H. Fukuyama (2017). "Reference correlations for the thermal conductivity of copper, gallium, indium, iron, lead, nickel and tin." High Temp. - High Press. **46**: 391.

Assael, M. J., K. Kakosimos, M. Bannish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato and W. A. Wakeham (2006). "Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminium and Liquid Iron." J. Phys. Chem. Ref. Data **35**: 285.

Assael, M. J., A. E. Kalyva, K. E. Antoniadis, R. M. Banish, I. Egry, P. N. Quested, J. Wu, E. Kaschnitz and W. A. Wakeham (2010). "Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin." J. Phys. Chem. Ref. Data **39**: 033105.

Assael, M. J., A. E. Kalyva, K. E. Antoniadis, R. M. Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz and W. A. Wakeham (2012). "Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Antimony, Bismuth, Lead, Nickel and Silver." High Temp. - High Press. **41**: 161.

Assael, M. J., M. L. V. Ramires, C. A. Nieto de Castro and W. A. Wakeham (1990). "Benzene. A Further Liquid Thermal Conductivity Standard." J. Phys. Chem. Ref. Data **19**: 113.

Berg, R. F., E. F. May and M. R. Moldover (2014). "Viscosity Ratio Measurements with Capillary Viscometers." J. Chem. Eng. Data **59**: 116-124.

Berg, R. F. and M. R. Moldover (2012). "Recommended viscosities of 11 dilute gases at 25 °C." J. Phys. Chem. Ref. Data **41**: 43104-43110.

Bich, E., R. Hellmann and E. Vogel (2008). "Ab initio potential energy curve for the neon atom ppair and thermophysical properties of the dilute neon gas. II. Thermophysical properties for low-density neon." Mol. Phys. **106**: 1107-1122.

Cencek, W., M. Przybytek, J. Komasa, J. B. Mehl, B. Jeziorski and K. Szalewicz (2012). "Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium." J. Chem. Phys. **136**: 224303-224313.

Comuñas, M. J. P., X. Paredes, F. M. Gaciño, J. Fernández, J. P. Bazile, C. Boned, J. L. Daridon, D. G. Galliero, J. Pauly, K. Harris, M. J. Assael and S. K. Mylona (2013). J. Phys. Chem. Ref. Data **42**: 033101.

Hellmann, R., B. Jäger and E. Bich (2017). "State-of-the-art ab initio potential energy curve for the xenon atom pair and related spectroscopic and thermophysical properties." J. Chem. Phys. **147**: 034304.
Huber, M. L., M. J. Assael, S. A. Monogenidou, A. E. Kalyva, R. A. Perkins and E. F. May (2018). "Reference Values and Reference Correlations for the Thermal Conductivity and Viscosity of Fluids." J. Phys. Chem. Ref. Data, submitted.
Huber, M. L., R. A. Perkins, D. G. Friend, J. V. Sengers, M. J. Assael, I. N. Metaxa, K. Miyagawa, R. Hellmann and E. Vogel (2012). "New International Formulation for the Thermal Conductivity of H2O." J. Phys. Chem. Ref. Data **41**(3): 033102.
Huber, M. L., R. A. Perkins, A. Laesecke, D. G. Friend, J. V. Sengers, M. J. Assael, I. N. Metaxa, E. Vogel, R. Mares and K. Miyagawa (2009). "New International Formulation for the Viscosity of H2O." J. Phys. Chem. Ref. Data **38**(2): 101-125.
Jäger, B., R. Hellmann, E. Bich and V. E. (2016). "State-of-the-art ab initio potential energy curve for the krypton atom pair and thermophysical properties of dilute krypton gas." J. Chem. Phys. **144**: 114304.
Kestin, J., R. Paul, A. A. Clifford and W. A. Wakeham (1980). "Absolute determination of the thermal conductivity of the noble gases at room temperature up to 35 MPa." Physica **100A**.
May, E. F., M. R. Moldover and R. F. Berg (2007). "Reference viscosities of H2, CH4, Ar, and Xe at low densities." Int. J. Thermophys. **28**: 1085-1110.
May, E. F., M. R. Moldover, R. F. Berg and J. J. Hurly (2006). "Transport properties of argon at zero density from viscosity-ratio measurements." Metrologia **43**: 247-258.
Mylona, S. K., M. J. Assael, M. J. P. Comunas, X. Paredes, F. M. Gacino, J. Fernandez, J. P. Bazile, C. Boned, J. L. Daridon, G. Galliero, J. Pauly and K. Harris (2014). J. Phys. Chem. Ref. Data **43**: 013104.
Nieto de Castro, C. A., S. F. Y. Li, A. Nagashima, R. D. Trengove and W. A. Wakeham (1986). "Standard reference data for the thermal conductivity of liquids." J. Phys. Chem. Ref. Data **15**(3): 1073-1086.
Rainwater, J. C. and D. G. Friend (1987). "Second viscosity and thermal-conductivity virial coefficients of gases: Extension to low-reduced temperature." Phys. Rev. A **36**: 4062.
Riedel, L. (1951). Chem. lng. Tech. **23**: 21.
Swindells, J. F., J. R. Coe Jr. and G. T.B. (1952). "Absolute viscosity of water at 20 'C." J. Res. NBS **48**: 1.
Vogel, E., B. Jager, R. Hellmann and E. Bich (2010). "Ab initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute gas. II. Thermophysical properties for low-density argon." Mol. Phys. **108**: 3335-3352.
Wakeham, W. A., M. J. Assael, H. Avelino, S. Bair, H. O. Baled, B. Bamgbade, J. P. Bazile, F. Caetano, M. Communas, J.-L. Daridon, J. Diogo, R. Enick, J. Fareleira, J. Fernandez, M. C. Oliveira, T. Santos and C. M. Tsolakidou (2017). "In Pursuit of a High Temperature, High Pressure, High Viscosity Standard: The Case of TOTM." J. Chem. Eng. Data **62**: 2884.
Wakeham, W. A., A. Nagashima and J. V. Sengers (1991). Experimental Thermodynamics. Vol. III. Measurement of the Transport Properties of Fluids, Blackwell Scientific Publications, Oxford.