



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

**Βελτιστοποίηση της καταστατικής εξίσωσης των
Wilsak-Thodos για το Αργόν και η εφαρμογή της στα
R-134a, R-143a και R-125**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
Ελευθερίου Γοργοράπτη

Επιβλέπων: Εμμανουήλ Ρογδάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

**Βελτιστοποίηση της καταστατικής εξίσωσης των
Wilsak-Thodos για το Αργόν και η εφαρμογή της στα
R-134a, R-143a και R-125**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
Ελευθερίου Γοργοράπτη

Επιβλέπων: Εμμανουήλ Ρογδάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2013

Copyright © Ελευθέριος Γοργοράπτης, 2013

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Επιτομή

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται μεγάλο ενδιαφέρον για την περιγραφή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των ψυκτικών μέσων, ιδίως αυτών που θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον. Σαν αποτέλεσμα αυτού του ενδιαφέροντος, έχει διατυπωθεί πλήθος καταστατικών εξισώσεων για τα μέσα αυτά, οι οποίες στις περισσότερες περιπτώσεις περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό παραμέτρων και βοηθητικών εξισώσεων. Μια εξίσωση η οποία έμεινε για πολλά χρόνια εκτός πεδίου επιστημονικού ενδιαφέροντος, η εξίσωση που προτάθηκε από τους R. A. Wilsak και George Thodos το 1985, παρουσιάζει ορισμένα πολύ ελκυστικά χαρακτηριστικά που την καθιστούν υποψήφια για άμεσους και ικανοποιητικά ακριβείς υπολογισμούς των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διαφόρων ουσιών.

Η εξίσωση των Wilsak-Thodos είναι μια καθαρά εμπειρική καταστατική εξίσωση για το Αργόν. Η δομή της είναι πολύ απλή, καθώς συσχετίζει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες με τις τιμές τους στον κορεσμό, ενώ τα αποτελέσματα της είναι αξιοσημείωτα ακριβή, σε σχέση με την απλότητα της. Επιπλέον, όπως πρότειναν και διερεύνησαν σε πρωταρχικό στάδιο οι ίδιοι οι συγγραφείς, η συγκεκριμένη εξίσωση επιδέχεται γενίκευση σε άλλα μέσα πέραν του Αργού.

Στη βάση των παρατηρήσεων αυτών, στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρείται η τροποποίηση της εξίσωσης των Wilsak-Thodos για τη βέλτιστη προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων και την επέκτασή της εφαρμογής της σε τρία από τα πιο διαδεδομένα ψυκτικά μέσα, το R-134a, το R-143a και το R-125. Οι προκύπτουσες εξισώσεις διεκδικούν πρακτική αξία, καθώς επιτρέπουν τον υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των μελετώμενων ουσιών με ικανοποιητική ακρίβεια στο σύνηθες εύρος χρήσης τους, παρακάμπτοντας τις συνθετότερες πολυπαραμετρικές εξισώσεις.

Abstract

In recent years different equations of state for environmentally friendly refrigerants have been developed from different sources of experimental data which, in many cases, use a very large number of auxiliary functions and coefficients. A rather interesting equation that has not been recollected lately, proposed by R. A. Wilsak and George Thodos for Argon in 1985, appears to have a convenient form for effective and significantly accurate calculations of the thermophysical properties of substances.

Wilsak-Thodos equation of state presents a relatively simple form as it correlates experimental data with the corresponding ones at saturation and contains only three density dependent functions. For this reason, this study attempts to modify the equation approximating accurately the experimental data and attributing in an integrated manner with auxiliary equations for three of the most common environmental friendly refrigerants, HFC-134a, HFC-143a and HFC-125.

The resulting equations should be useful as they provide a concise summary of a large mass of data and facilitate thermodynamic calculations, avoiding the extreme complexity of the most accurate, contemporary multiparameter equations of state.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κο Ρογδάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, με την ανάθεση ενός απαιτητικού όσο και ενδιαφέροντος θέματος, αλλά και για την συνεχή επίβλεψη και καθοδήγηση σε όλα τα στάδια της εργασίας. Με το έμπρακτο ενδιαφέρον και τις πολύτιμες συμβουλές του συνέβαλλε αποφασιστικά στην ομαλή περάτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Επ. Καθηγήτρια κα Κορωνάκη για την ευγενική της καθοδήγηση και το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας κατά τη συγγραφή επιστημονικού άρθρου που αφορά μεγάλο μέρος της παρούσας εργασίας και θα παρουσιαστεί στο διεθνές συνέδριο ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, τον προσεχή Νοέμβριο, στο San Diego, California των ΗΠΑ.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1

Οι καταστατικές εξισώσεις

1.1	Εισαγωγή.....	18
1.2	Ιστορική αναδρομή.....	20
1.2.1	Κυβικές καταστατικές εξισώσεις.....	22
1.2.2	Καταστατικές εξισώσεις αμοιβαίων δράσεων.....	29
1.3	Η εξίσωση Benedict-Webb-Rubin.....	32

Κεφάλαιο 2

Σύγχρονες καταστατικές εξισώσεις

2.1	Ο φορμαλισμός των σύγχρονων εξισώσεων.....	38
2.2	Η εξίσωση Tegeler-Span-Wagner για το αργόν.....	41
2.3	Η εξίσωση Roth-Baehr για το HFC-134a.....	49
2.4	Η εξίσωση Lemmon-Jacobsen για το HFC-143a.....	55
2.5	Η εξίσωση Lemmon-Jacobsen για το HFC-125.....	59

Κεφάλαιο 3

Η καταστατική εξίσωση Wilsak-Thodos

3.1	Παρουσίαση της εξίσωσης.....	66
3.2	Σχέσεις ισορροπίας των φάσεων.....	67
3.3	Διαδικασία ανάπτυξης της εξίσωσης.....	71
3.4	Διατύπωση και ποιοτική ανάλυση της εξίσωσης.....	75
3.5	Επέκταση της εξίσωσης σε άλλες ουσίες.....	77

Κεφάλαιο 4

Τροποποιώντας την καταστατική εξίσωση Wilsak-Thodos

4.1	Η μεθοδολογία της μελέτης.....	80
4.2	Επαναπροσδιορισμός των συντελεστών a, b, c της συνάρτησης ψ της εξίσωσης Wilsak-Thodos.....	84
4.3	Πειραματισμός πάνω σε διάφορες μορφές συναρτήσεων α και ψ της εξίσωσης Wilsak-Thodos.....	89
4.4	Η τροποποιημένη εξίσωση Wilsak-Thodos.....	94
4.5	Συμπεράσματα.....	100

Κεφάλαιο 5

Μια νέα καταστατική εξίσωση

5.1	Διαδικασία ανάπτυξης της εξίσωσης.....	102
5.2	Παρουσίαση και ποιοτική ανάλυση της εξίσωσης.....	105
5.3	Συμπεράσματα	110
Παράρτημα 1		112
Παράρτημα 2		118
Παράρτημα 3		122
Βιβλιογραφία.....		124

Κεφάλαιο 1

Οι καταστατικές εξισώσεις

1.1 Εισαγωγή

Στη Μηχανική, η κατάσταση ενός συστήματος σε μια δεδομένη χρονική στιγμή είναι πλήρως καθορισμένη αν είναι γνωστή η θέση και η ταχύτητα κάθε υλικού σημείου του συστήματος. Στη Θερμοδυναμική, η έννοια της κατάστασης εισάγεται με πολύ διαφορετικό τρόπο. Τα φυσικά συστήματα τα οποία εξετάζονται στη Θερμοδυναμική αποτελούνται από έναν τεράστιο αριθμό υλικών σημείων (ατόμων ή/και μορίων): στην περίπτωση αυτή είναι πρακτικά αδύνατον να χρησιμοποιηθεί ο δυναμικός ορισμός της κατάστασης. Κάτι τέτοιο θα ήταν επιπλέον περιττό, μια και στη Θερμοδυναμική επιδιώκεται ο προσδιορισμός των μέσων τιμών των ποσοτήτων που χαρακτηρίζουν το σύστημα ως σύνολο, και όχι η λεπτομερής περιγραφή της κίνησης των υλικών του σημείων.

Μεταξύ των θερμοδυναμικών καταστάσεων ενός συστήματος, κεντρικής σημασίας είναι οι καταστάσεις ισορροπίας. Το χαρακτηριστικό των καταστάσεων αυτών είναι ότι δεν μεταβάλλονται σε όλη τη διάρκεια κατά την οποία οι εξωτερικές συνθήκες παραμένουν σταθερές. Για ορισμένη ποσότητα μάζας υλικού σε ένα τέτοιο σύστημα, η θερμοκρασία T , ο όγκος V και η πίεση p δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους: συνδέονται με μια σχέση του γενικού τύπου

$$f(p, V, T) = 0 \quad (\text{εξ. 1.1.1})$$

η οποία ονομάζεται *καταστατική εξίσωση*. Κάθε μία από τις τρεις μεταβλητές της εξ. 1.1.1 ή άλλες θερμοδυναμικές μεταβλητές συναρτήσει των οποίων διατυπώνεται η καταστατική εξίσωση, εκφράζεται ως συνάρτηση των δύο άλλων λύνοντας την εξίσωση ως προς αυτήν. Κατά συνέπεια, οποιεσδήποτε δύο από τις τρεις αυτές μεταβλητές προσδιορίζουν πλήρως την κατάσταση του συστήματος. Οι καταστατικές εξισώσεις δεν προκύπτουν απευθείας από τους φυσικούς νόμους, αλλά αναπτύσσονται εμπειρικά, με τις μεθόδους Θερμοδυναμικής, ή με τις μεθόδους της Στατιστικής Μηχανικής.

Η Στατιστική Μηχανική είναι ο κλάδος της φυσικής επιστήμης που εφαρμόζει τη θεωρία των πιθανοτήτων, η οποία περιλαμβάνει τα μαθηματικά εργαλεία για την αντιμετώπιση μεγάλων πληθυσμών, στο πεδίο της Μηχανικής. Επιχειρεί, δηλαδή, να συνδέσει τις μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών με τις μικροσκοπικές ιδιότητες των μορίων που τα απαρτίζουν, εξηγώντας κατά συνέπεια τη Θερμοδυναμική ως το φυσικό αποτέλεσμα της στατιστικής και της μηχανικής (κλασικής και κβαντικής) σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η Στατιστική Μηχανική

αναπτύχθηκε κυρίως από τους Maxwell, Boltzmann και Gibbs, και έχει συμβάλει καταλυτικά στην κατανόηση των θερμοδυναμικών νόμων.

Η προσέγγιση της Θερμοδυναμικής είναι διαφορετική από εκείνη της Στατιστικής Μηχανικής. Εδώ οι σχέσεις διατυπώνονται εξ αρχής ως βασικές υποθέσεις που αντλούν το κύρος τους από την πειραματική εμπειρία, και η συναγωγή συμπερασμάτων της θεωρίας γίνεται χωρίς να αναζητούνται οι μηχανισμοί των φαινομένων σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η αντιμετώπιση αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι είναι, σε μεγάλο βαθμό, ανεξάρτητη από τις απλουστευτικές υποθέσεις που συχνά γίνονται σε υπολογισμούς Στατιστικής Μηχανικής. Για το λόγο αυτόν, τα αποτελέσματα της Θερμοδυναμικής είναι πολύ ακριβή. Ωστόσο, η απαίτηση να γνωρίζουμε τους μηχανισμούς των φαινομένων σε όλη τους τη λεπτομέρεια οδηγεί στη συμπλήρωση των θερμοδυναμικών αποτελεσμάτων με μια, προσεγγιστική έστω, ερμηνεία που βασίζεται στην κινητική θεωρία.

Το εγχείρημα της περιγραφής των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με αναλυτικές εξισώσεις αποτελεί σημαντικό κομμάτι της επιστήμης της Θερμοδυναμικής, και έχει απασχολήσει επί μακρόν μεγάλο πλήθος επιστημόνων. Για τη γενικότερη εποπτεία αυτής της προσπάθειας, οι εξισώσεις αυτές θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορα κριτήρια.

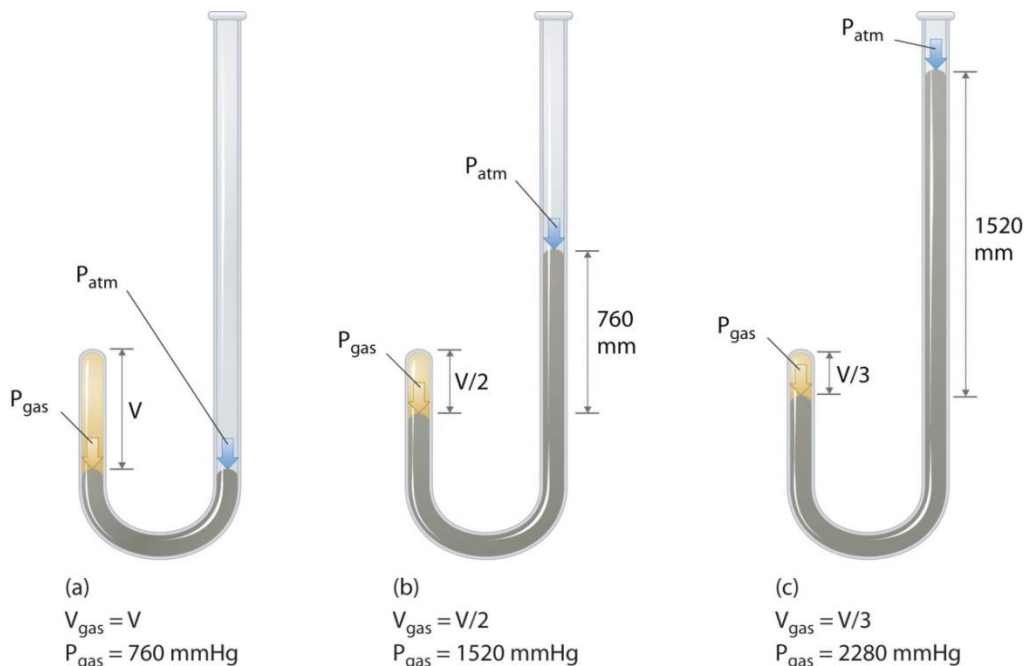
Οι καταστατικές εξισώσεις μπορούν να διακριθούν σε ακριβείς σχέσεις που διατυπώνονται για μια συγκεκριμένη καθαρή ουσία και σε γενικευμένες εκφράσεις, εφαρμόσιμες σε διάφορες ουσίες. Επιπλέον, μπορούν να χωριστούν με βάση την πολυπλοκότητά τους σε πολυπαραμετρικές εξισώσεις και σε εξισώσεις με απλούστερη μορφή, ή να διακριθούν σε εξισώσεις που διατυπώνονται χρησιμοποιώντας ως ανεξάρτητες μεταβλητές την πίεση και τη θερμοκρασία ή την πίεση και τον όγκο (ισοδύναμα, την πυκνότητα). Μπορεί, τέλος, να γίνει κατηγοριοποίηση ορισμένων εξισώσεων στην οικογένεια των κυβικών εξισώσεων ή των εξισώσεων αμοιβαίων δράσεων, όπως θα αναλυθεί στην επόμενη ενότητα.

1.2 Ιστορική αναδρομή

Έχουν διατυπωθεί στο πέρασμα του χρόνου εκατοντάδες καταστατικές εξισώσεις και τροποποιήσεις τους. Κάποιες από αυτές απέκτησαν πρακτική αξία χάρη στην ακρίβεια και, σε ορισμένες περιπτώσεις, την απλότητα τους. Παρακάτω στοιχειοθετούνται κάποιες από τις πιο σημαντικές από αυτές.

Ο νόμος του Boyle

Ο νόμος του Boyle θα μπορούσε ίσως να θεωρηθεί η πρώτη διατύπωση καταστατικής εξίσωσης. Το 1662, ο διακεκριμένος Ιρλανδός φυσικός και χημικός Robert Boyle πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων με τη χρήση ενός γυάλινου σωλήνα σχήματος J σφραγισμένου από τη μία οπή (βλ. Σχ. 1.2.1). Με την έγχυση υδραργύρου στο εσωτερικό του σωλήνα μια συγκεκριμένη ποσότητα αέρα παγιδεύτηκε στην κοντή, σφραγισμένη πλευρά του. Ο όγκος του παγιδευμένου αέρα μετρώταν προσεκτικά καθώς προστιθόταν επιπλέον ποσότητα υδραργύρου, ενώ η πίεση του αέρα στην σφραγισμένη πλευρά υπολογιζόταν από τη διαφορά των στάθμεων του υδραργύρου στις δύο μεριές του σωλήνα.



Σχήμα 1.2.1: Το πείραμα του Boyle^a.

Το συμπέρασμα των παραπάνω είναι η αντίστροφη αναλογία του όγκου V με την πίεση p , ή μαθηματικά διατυπωμένο:

$$pV = \text{σταθερό} \quad (\text{εξ. 1.2.1})$$

^a *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications (v.1.0). Creative Commons.*
<http://creativecommons.org/>

Ο νόμος των Charles και Gay-Lussac

Το 1787 ο Γάλλος φυσικός Jacques Charles διαπίστωσε με μια σειρά πειραμάτων ότι το οξυγόνο, το άζωτο, το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και ο ατμοσφαιρικός αέρας διαστέλλονται στον ίδιο βαθμό σε ένα κοινό εύρος θερμοκρασιακής μεταβολής 80K. Το 1802, ο Joseph Louis Gay-Lussac κατέληξε στο ίδιο συμπέρασμα και διατύπωσε την κάτωθι γραμμική σχέση μεταξύ όγκου V και θερμοκρασίας T .

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{εξ. 1.2.2})$$

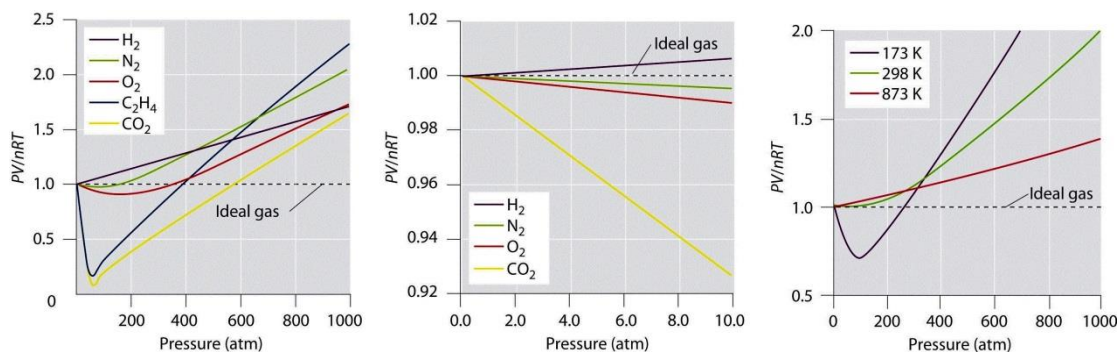
Ο νόμος των Charles και Gay-Lussac, όπως και οι άλλοι νόμοι των αερίων, ισχύει επακριβώς για ιδανικά αέρια. Μπορεί όμως να εφαρμοστεί σαν μια χονδρική προσέγγιση και σε πραγματικά αέρια.

Ο νόμος των τελείων αερίων

Το 1834 ο Émile Clapeyron πρότεινε το νόμο των τελείων αερίων, συνδυάζοντας το νόμο του Boyle και των Charles και Gay-Lussac. Αρχικά διατυπώθηκε ως $pV = nR(T + 267)$, με τη θερμοκρασία εκπεφρασμένη σε °C, όπου $R = 8.314 \text{ kPa m}^3 / \text{kmol } ^\circ\text{C}$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και n ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου. Φυσικά, επόμενες μελέτες όρισαν το μηδέν της κλίμακας βαθμών Κελσίου ως $0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$, οπότε ο νόμος παίρνει την τελική μορφή:

$$pV = nR(T + 273.15) \quad (\text{εξ. 1.2.3})$$

Ο νόμος των τελείων αερίων περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών και των χαμηλών πιέσεων. Σε θερμοκρασίες, όμως, και πιέσεις όπου το αέριο πλησιάζει τη συμπύκνωση παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις των αποτελεσμάτων του από την πραγματικότητα, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 1.2.2: Η επίδραση της αύξησης της πίεσης και της μείωσης της θερμοκρασίας στην ακρίβεια του νόμου των τελείων αερίων^b.

^b General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications (v.1.0). Creative Commons. <http://creativecommons.org/>

Ο νόμος των τελείων αερίων μπορεί επίσης να διατυπωθεί όπως ακολούθως

$$p = \rho(\gamma - 1)e \quad (\text{εξ. 1.2.4})$$

όπου ρ η πυκνότητα, $\gamma = C_p/C_v$ ο λόγος της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση προς την ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, και $e = C_v T$ η εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα μάζας.

1.2.1 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Η εξίσωση van der Waals¹

Μεταξύ των ποικίλων καταστατικών εξισώσεων οι οποίες έχουν προταθεί για την περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων, η εξίσωση van der Waals παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, τόσο για την απλότητά της όσο και για το ότι περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά πολλών ουσιών σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων. Ο Johannes Diderik van der Waals, μετέπειτα νομπελίστας για τη συνεισφορά, κατέληξε στην εξίσωσή του, το 1873, με βάση την κινητική θεωρία και παίρνοντας υπ'όψιν, σε πρώτη προσέγγιση, το μέγεθος των μορίων και τις μεταξύ τους δυνάμεις συνοχής. Η καταστατική του εξίσωση (για ένα γραμμομόριο κάποιας ουσίας) είναι:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (\text{εξ. 1.2.5})$$

όπου τα a , b είναι σταθερές χαρακτηριστικές της κάθε ουσίας. Για $a = b = 0$, η εξ. 1.2.5 απλουστεύεται στην καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων. Ο όρος b αντιπροσωπεύει το αποτέλεσμα που προκύπτει από το πεπερασμένο μέγεθος των μορίων του μελετώμενου μέσου, ενώ ο όρος a/V^2 αντιστοιχεί στις δυνάμεις συνοχής που ασκούνται μεταξύ των μορίων του.

Στο Σχ. 1.2.3.^α απεικονίζονται μερικές ισόθερμες καμπύλες που έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση του van der Waals. Συγκρίνοντας τις με τις ισόθερμες του Σχ. 1.2.3.^β που προέκυψαν από απεικόνιση πειραματικών δεδομένων παρατηρούμε ότι οι δύο οικογένειες ισόθερμων εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει μια ισόθερμη καμπύλη η οποία έχει ένα οριζόντιο σημείο καμπής C. Αυτή είναι η κρίσιμη ισόθερμη, το δε σημείο καμπής είναι το κρίσιμο σημείο, για το οποίο ισχύουν:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (\text{εξ. 1.2.6})$$

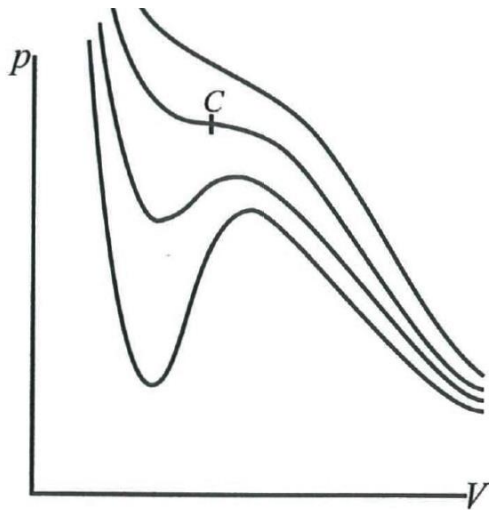
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (\text{εξ. 1.2.7})$$

^c Enrico Fermi, *Θερμοδυναμική, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*

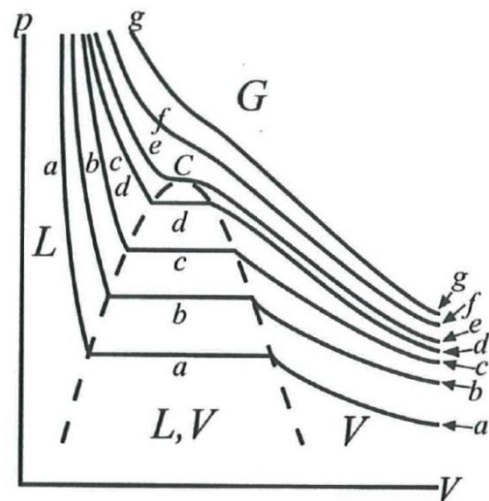
^d Enrico Fermi, *Θερμοδυναμική, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*

Οι ισόθερμες άνω της κρίσιμης θερμοκρασίας παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά και στα δύο σχήματα. Οι ισόθερμες, όμως, κάτω της κρίσιμης θερμοκρασίας εμφανίζουν διαφορές. Οι ισόθερμες της van der Waals είναι συνεχείς καμπύλες με ένα ελάχιστο και ένα μέγιστο, ενώ οι ισόθερμες του Σχ. 1.2.3.β έχουν δύο γωνιακά σημεία και είναι οριζόντιες στην περιοχή όπου οι ισόθερμες van der Waals παίρνουν τη μέγιστη και ελάχιστη τιμή τους.

Η αιτία της ποιοτικά διαφορετικής συμπεριφοράς των δύο ομάδων ισόθερμων στην περιοχή του Σχ. 1.2.3.β που σημειώνεται με L, V, είναι ότι τα σημεία του οριζόντιου τμήματος των ισόθερμων στο σχήμα αυτό δεν αντιπροσωπεύουν ομογενείς καταστάσεις, δεδομένου ότι κατά μήκος του τμήματος αυτού ένα μέρος της ουσίας βρίσκεται στην υγρή κατάσταση, ενώ το υπόλοιπο στην κατάσταση ατμού.



Σχήμα 1.2.3.α: Ισόθερμες καμπύλες της εξίσωσης van der Waals.



Σχήμα 1.2.3.β: Ισόθερμες καμπύλες από πειραματικά δεδομένα.

Οι κρίσιμες τιμές T_c, V_c, p_c μιάς ουσίας, τιμές στις οποίες δεν είναι διακριτά τα όρια των διαφορετικών φάσεων της, μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των σταθερών a, b της εξ. 1.2.5. Η εξίσωση αυτή, για δεδομένες τιμές πίεσης p και θερμοκρασίας T , είναι μια εξίσωση τρίτου βαθμού ως προς τον όγκο V (εξού και η κατηγοριοποίηση της στην οικογένεια των κυβικών καταστατικών εξισώσεων). Η κρίσιμη όμως ισόθερμη $T = T_c$ έχει ένα οριζόντιο σημείο καμψής, για $V = V_c$ και $p = p_c$. Συνεπώς, η τριτοβάθμια εξίσωση ως προς το V που προκύπτει για το σημείο αυτό, θα έχει μια τριπλή ρίζα $V = V_c$. Η τριτοβάθμια εξίσωση γράφεται

$$p_c V^3 - (p_c b + RT_c)V^2 + aV - ab = 0 \quad (\text{εξ. 1.2.8})$$

Εφόσον η τιμή V_c είναι τριπλή ρίζα της εξίσωσης αυτής, το αριστερό μέλος της τελευταίας σχέσης πρέπει να είναι της μορφής $p_c(V - V_c)^3$. Εξισώνοντας τους συντελεστές των όρων ίδιου βαθμού προκύπτουν οι σχέσεις των κρίσιμων τιμών με τις σταθερές a, b .

$$V_c = 3b \quad (\text{εξ. 1.2.9})$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (\text{εξ. 1.2.10})$$

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad (\text{εξ. 1.2.11})$$

Το σύστημα είναι δυνατόν να λυθεί και ως προς τις σταθερές a, b , οπότε προκύπτουν οι σχέσεις:

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.12})$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.13})$$

Αν θεωρήσουμε τις κρίσιμες τιμές T_c, V_c, p_c ως μονάδες μέτρησης των αντιστοιχών μεγεθών, η εξίσωση van der Waals γράφεται σε μία οικουμενική μορφή για όλες τις ουσίες. Πράγματι, με δεδομένες τις εκφράσεις των εξ. 1.2.9 – 1.2.11 και ορίζοντας τα ανηγμένα μεγέθη

$$T_R = \frac{T}{T_c}, \quad V_R = \frac{V}{V_c}, \quad p_R = \frac{p}{p_c}$$

η εξ. 1.2.5 παίρνει τη μορφή:

$$\left(p_R + \frac{3}{V_R^2}\right)(3V_R - 1) = 8T_R \quad (\text{εξ. 1.2.14})$$

Η σχέση αυτή περιέχει μόνο αριθμητικές σταθερές και συνεπώς είναι ίδια για όλες τις ουσίες. Οι καταστάσεις διαφορετικών ουσιών οι οποίες ορίζονται από κοινές τιμές των T_R, V_R, p_R ονομάζονται αντιστοιχες καταστάσεις, ενώ η εξ. 1.2.14 ονομάζεται συχνά «εξίσωση van der Waals των αντιστοιχών καταστάσεων». Επιλύοντας ως προς τον ανηγμένο όγκο την εξίσωση αυτή για υποκρίσιμες τιμές της θερμοκρασίας και της πίεσης προκύπτουν προφανώς τρεις λύσεις, εκ των οποίων η μικρότερη και η μεγαλύτερη είναι η τιμή του ανηγμένου όγκου υγρού και ατμών αντιστοιχα.

Όπως αναλύθηκε, για τιμές θερμοκρασίας άνω της κρίσιμης, η εξίσωση van der Waals αποτελεί αισθητά βελτιωμένη προσέγγιση σε σχέση με το νόμο των τελείων αερίων και για χαμηλότερες θερμοκρασίες, η εξίσωση δίνει, κατά προσέγγιση, λογικές λύσεις για την υγρή φάση και την αέρια κατάσταση στις χαμηλές πυκνότητες. Ωστόσο το μοντέλο αυτό δεν είναι κατάλληλο για ακριβείς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται πλέον για διδακτικούς σκοπούς.

Η εξίσωση Redlich-Kwong²

Οι Otto Redlich και Neng Shun Kwong πρότειναν το 1949 μια εμπειρική κυβική καταστατική εξίσωση η οποία δίνει σε αρκετές περιπτώσεις ικανοποιητικά ακριβή αποτελέσματα.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \quad (\text{εξ. 1.2.15})$$

Με $V_m(m^3/mol)$ συμβολίζεται ο γραμμομοριακός όγκος, ενώ οι όροι a, b παίρνουν τιμές χαρακτηριστικές της κάθε ουσίας, όπως περιγράφηκε για την εξίσωση van der Waals. Μπορούν να υπολογιστούν συναρτήσει των κρίσιμων τιμών της μελετώμενης ουσίας από τις σχέσεις που ακολουθούν.

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.16})$$

$$b = \frac{0.08662RT_c}{p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.17})$$

Η εξίσωση μπορεί να διατυπωθεί σαν συνάρτηση του συντελεστή συμπίεσης z .

$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \frac{h}{1+h} \quad (\text{εξ. 1.2.18})$$

$$A^2 = \frac{a}{R^2T^{2.5}} = \frac{0.4278T_c^{2.5}}{p_cT^{2.5}} \quad (\text{εξ. 1.2.19})$$

$$B = \frac{b}{RT} = \frac{0.0867T_c}{p_cT} \quad (\text{εξ. 1.2.20})$$

$$h = \frac{Bp}{z} = \frac{b}{V_m} \quad (\text{εξ. 1.2.21})$$

Η εξίσωση Redlich-Kwong αναπτύχθηκε με τον επιπλέον στόχο να είναι εφαρμόσιμη στα μείγματα αερίων. Σε ένα τέτοιο μείγμα, ο όρος b δίνεται σαν μέση τιμή των τιμών b_i των επιμέρους συστατικών του, κατ'αναλογία του γραμμομοριακού κλασματος $x_i = n_i/n_{ολικό}$ του κάθε συστατικού.

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{εξ. 1.2.22})$$

$$B = \sum_i x_i B_i \quad (\text{εξ. 1.2.23})$$

Για τον όρο a ισχύει:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{εξ. 1.2.24})$$

όπου a_{ij} είναι ο όρος που αντιστοιχεί στις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων των συστατικών i και j . Εάν θεωρηθεί $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$, τότε διατυπώνεται για τον όρο A :

$$A = \sum_i x_i A_i \quad (\text{εξ. 1.2.25})$$

Η εξίσωση αυτή έγινε αντικείμενο μελέτης προκειμένου να βελτιωθεί η ακρίβεια της στον υπολογισμό των ιδιοτήτων στην αέρια κατάσταση και στις χαμηλές θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένης και της ισορροπίας των φάσεων υγρού-ατμού. Η εξίσωση αποτελεί βελτίωση της van der Waals στην περιοχή των υπερκρίσιμων θερμοκρασιών ενώ θεωρείται κατάλληλη για υπολογισμούς με ικανοποιητική ακρίβεια όταν ισχύει το ακόλουθο κριτήριο.

$$\frac{p}{p_c} < \frac{T}{2T_c} \quad (\text{εξ. 1.2.26})$$

Η εξίσωση Soave-Redlich-Kwong³

Το 1972, ο G.Soave πρότεινε την αντικατάσταση του όρου $1/\sqrt{T}$ της εξίσωσης Redlich-Kwong με τη συνάρτηση α . Η συνάρτηση αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία T και τον συντελεστή εκκεντρότητας $\omega = -\log(p_{RS})$, όπου p_{RS} είναι η τάση ατμών για την τιμή της ανηγμένης θερμοκρασίας $T_R = 0.7$.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha a}{V_m(V_m + b)} \quad (\text{εξ. 1.2.27})$$

$$a = \frac{0.427R^2T_c^2}{p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.28})$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.29})$$

$$\alpha = \left(1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176)(1 - T_R^{0.5})\right)^2 \quad (\text{εξ. 1.2.30})$$

Η συνάρτηση α καταστρώθηκε βάσει των τιμών της τάσης ατμών ορισμένων υδρογονανθράκων, για τους οποίους η εξίσωση δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στην περίπτωση του υδρογόνου, ο συντελεστής εκκεντρότητας ω μηδενίζεται, και η συνάρτηση α διατυπώνεται στην απλούστερη μορφή:

$$\alpha = 1.202e^{-0.30288T_R} \quad (\text{εξ. 1.2.31})$$

Οι Graboski-Daubert⁴ πρότειναν την τροποποιημένη συνάρτηση α :

$$\alpha = \left(1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_R^{0.5})\right)^2 \quad (\text{εξ. 1.2.32})$$

Σε πολυωνυμική μορφή συναρτήσει του συντελεστή συμπίεσότητας, η εξίσωση γράφεται:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \quad (\text{εξ. 1.2.33})$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (\text{εξ. 1.2.34})$$

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (\text{εξ. 1.2.35})$$

Η εξίσωση Peng-Robinson⁵

Οι Ding-Yu Peng και Donald B. Robinson ανέπτυξαν και πρότειναν το 1976 μια εξίσωση δίνοντας ιδιαίτερη βαρύτητα στην ακρίβεια του μοντέλου στην περιοχή του κρίσιμου σημείου, ειδικά για τον υπολογισμό του συντελεστή συμπίεσότητας z και της πυκνότητας στην υγρή φάση.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (\text{εξ. 1.2.36})$$

$$a = \frac{0.457235R^2 T_c^2}{p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.37})$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{p_c} \quad (\text{εξ. 1.2.38})$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa(1 - T_R^{0.5})\right)^2 \quad (\text{εξ. 1.2.39})$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{εξ. 1.2.40})$$

Σε πολυωνυμική μορφή συναρτήσει του συντελεστή συμπίεσότητας, η εξίσωση γράφεται:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \quad (\text{εξ. 1.2.41})$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (\text{εξ. 1.2.42})$$

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{εξ. 1.2.43})$$

Ως επί το πλείστον, η εξίσωση Peng-Robinson είναι το ίδιο ακριβής με την εξίσωση Soave-Redlich-Kwong. Ωστόσο, το μοντέλο είναι σαφώς βελτιωμένο στον υπολογισμό της πυκνότητας στην περιοχή της υγρής φάσης, για πολλές ουσίες, ιδιαίτερα τις μη πολικές.

Η εξίσωση Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV1⁶, PRSV2⁷)

Το 1986 δημοσιεύτηκαν δύο παραλλαγές της εξίσωσης Peng-Robinson από τους Stryjek και Vera.

Η πρώτη παραλλαγή (PRSV1) βελτίωσε σημαντικά την ακρίβεια του μοντέλου με την τροποποίηση της συνάρτησης κ , και κατ'επέκταση της συνάρτησης α .

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(1 + T_R^{0.5})(0.7 - T_R) \quad (\text{εξ. 1.2.44})$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.1713184\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (\text{εξ. 1.2.45})$$

Η παράμετρος κ_1 εξαρτάται αποκλειστικά από τη μελετώμενη ουσία.

Η δεύτερη παραλλαγή της εξίσωσης (PRSV2) προέκυψε σαν προσπάθεια να βελτιωθεί η ακρίβεια του μοντέλου στους υπολογισμούς της ισορροπίας των φάσεων. Επομένως, η εξίσωση που προέκυψε είναι καταλληλότερη για την πρόβλεψη των τιμών των ιδιοτήτων στην περιοχή αυτή, ενώ για τις υπόλοιπες περιοχές συνιστάται η χρήση απλούστερων σχέσεων.

$$\kappa = \kappa_0 + [\kappa_1 + \kappa_2(\kappa_3 - T_R)(1 - T_R^{0.5})](0.7 - T_R) \quad (\text{εξ. 1.2.46})$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.1713184\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (\text{εξ. 1.2.47})$$

Κάτι που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι οι παράμετροι των εξισώσεων Peng-Robinson-Stryjek-Vera καθορίζονται σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο συνήθως δεν υπερβαίνεται η κρίσιμη τιμή, με αποτέλεσμα, υπέρ της κρίσιμης θερμοκρασίας, η εξίσωση α να αποκλίνει σε ανεπιθύμητα μεγάλες τιμές και να περιορίζεται η ακρίβεια του μοντέλου. Το γεγονός αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία όταν εξετάζονται συστήματα που περιέχουν υδρογόνο, το οποίο, στις συνήθεις εφαρμογές του, βρίσκεται σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν την τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας του. Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί εναλλακτικές διατυπώσεις των παραμέτρων, όπως αυτή των Mathias-Copeman⁸:

$$\alpha = \left[1 + \sum_1^3 c_i (1 - T_R^{0.5})^i \right]^2 \quad (\text{εξ. 1.2.48})$$

όπου $c_1 = 0.948698$, $c_2 = -0.0627149$, $c_3 = 0.490727$

1.2.2 Καταστατικές εξισώσεις αμοιβαίων δράσεων

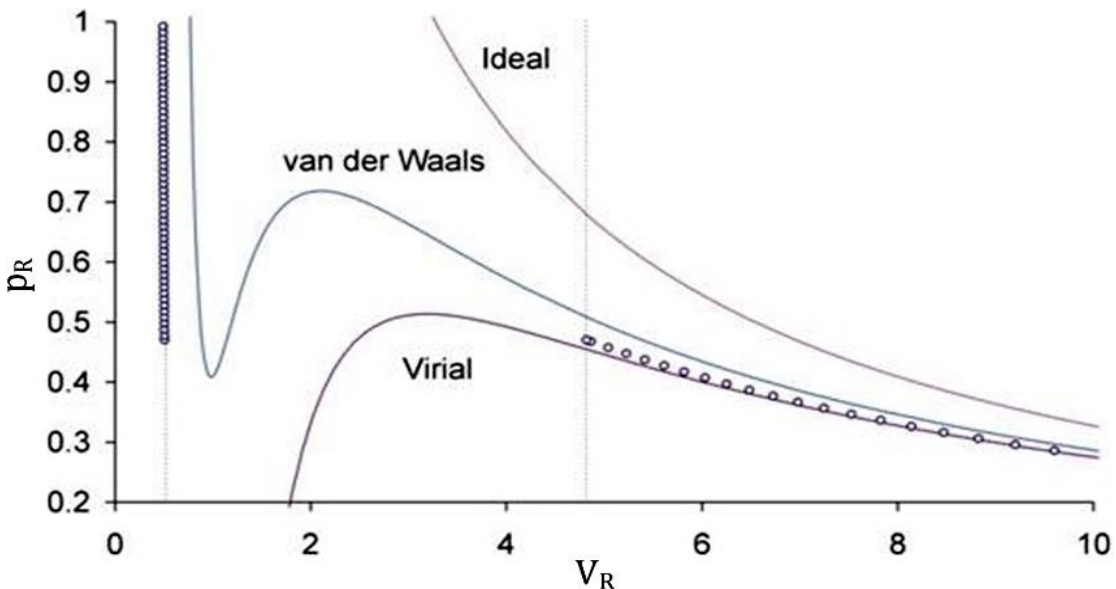
Η εξίσωση Karmmerlingh Onnes⁹

Η πρώτη εξίσωση αμοιβαίων δράσεων (virial equation of state) προτάθηκε από τον Heinke Kamerlingh Onnes το 1901, σαν γενίκευση του νόμου των τελείων αερίων. Παρότι η εξίσωση αυτή δεν είναι πρακτική στη χρήση της, αντλεί τη σημασία της από την άμεση συσχέτισή της με τη Στατιστική Μηχανική.

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \quad (\text{εξ. 1.2.49})$$

Οι συντελεστές της παραπάνω εξ. 1.2.48 ονομάζονται συντελεστές αμοιβαίων δράσεων. Κάθε ένας από αυτούς συσχετίζεται με την αλληλεπίδραση των μορίων του εξεταζόμενου μέσου μέσα από θεωρητικές σχέσεις. Η εξίσωση είναι ακριβής στο βαθμό που οι μαθηματικές εκφράσεις των αλληλεπιδράσεων αυτών είναι ορθές.

Ο συντελεστής B αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων ανά ζεύγη, ο συντελεστής C στις αλληλεπιδράσεις ανά τρία μόρια, και ουτώ καθεξής. Η ακρίβεια της εξίσωσης θεωρητικά αυξάνεται επ'άπειρον με την προσθήκη όρων μεγαλύτερης τάξης. Οι συντελεστές B, C, D είναι συναρτήσεις αποκλειστικά της θερμοκρασίας.



Σχήμα 1.2.4: Σύγκριση ισόθερμων καμπυλών νόμου τελείου αερίου, εξίσωσης van der Waals και εξίσωσης αμοιβαίων δράσεων σε διάγραμμα ανηγμένης πίεσης-ανηγμένης θερμοκρασίας^e.

Οι συντελεστές αμοιβαίων δράσεων είναι δυνατόν να συσχετισθούν με τους όρους της εξίσωσης van der Waals. Ισχύει, για παράδειγμα, η εξίσωση:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (\text{εξ. 1.2.50})$$

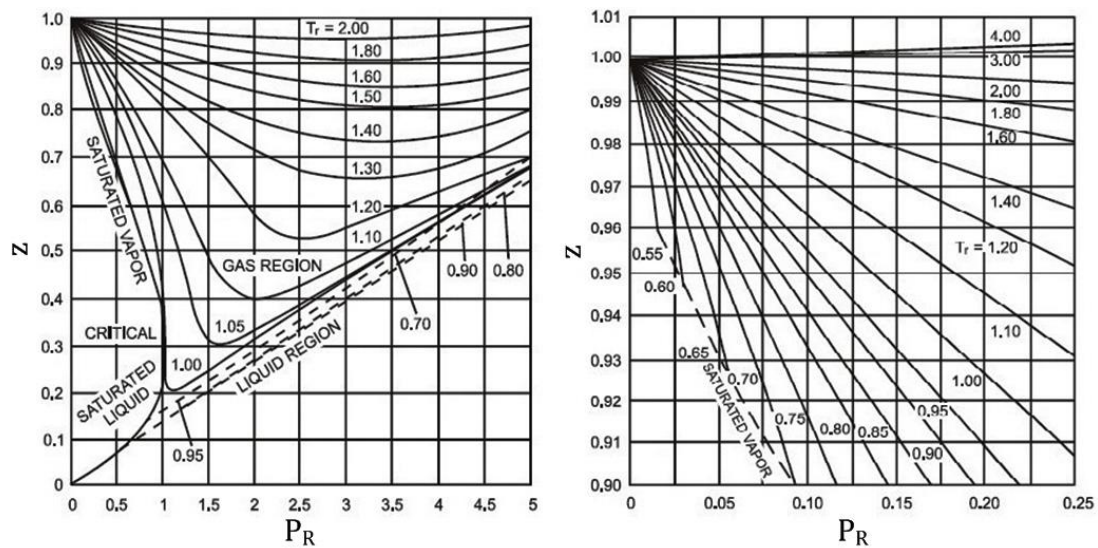
^e University of Bristol, School of Chemistry, www.chm.bris.ac.uk

Από την εξ. 1.2.50 μπορεί να υπολογιστεί η θερμοκρασία Boyle T_b σε συνάρτηση με τους όρους a, b .

Θερμοκρασία Boyle ονομάζεται η θερμοκρασία στην οποία τα πραγματικά αέρια προσεγγίζουν τη συμπεριφορά του τελείου αερίου. Για $T = T_b$ οι μοριακές δυνάμεις συνοχής εξασθενούν, οπότε ο συντελεστής αμοιβαίων δράσεων B μηδενίζεται. Επιπλέον, όταν η πίεση τείνει στο μηδέν, μόνο ο συντελεστής B έχει αισθητή ισχύ, καθώς οι υπόλοιποι συντελεστές αφορούν όρους με υψηλότερες δυνάμεις της πίεσης. Στην περίπτωση αυτή, όπως παρουσιάζεται με ανηγμένα μεγέθη στο Σχ. 1.2.5^f, ισχύουν:

$$\frac{\partial z}{\partial p} = 0 \quad \text{για } p = 0 \quad (\text{εξ. 1.2.51})$$

$$z = 1 \quad \text{για κάθε } T \quad (\text{εξ. 1.2.52})$$



Σχήμα 1.2.5: Ισόθερμες καμπύλες σε διάγραμμα πίεσης-συντελεστή συμπίεσιότητας.

Η εξίσωση Beattie-Bridgeman¹⁰

Οι James Beattie και Oscar Bridgeman πρότειναν το 1928 την ακόλουθη καταστατική εξίσωση.

$$p = \frac{RT(1 - \varepsilon)}{V_m^2} [V_m + B] - \frac{A}{V_m^2} \quad (\text{εξ. 1.2.53})$$

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V_m} \right) \quad (\text{εξ. 1.2.54})$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V_m} \right) \quad (\text{εξ. 1.2.55})$$

$$\varepsilon = \frac{c}{V_m T^3} \quad (\text{εξ. 1.2.56})$$

^f IHS GlobalSpec <http://www.globalspec.com>

Η εξίσωση Beattie-Bridgeman είναι αρκετά εύχρηστη, παρά τη σχετική της συνθετότητα, καθώς διατυπώνεται σε μη πεπλεγμένη αλγεβρική μορφή, στην οποία μπορεί κανείς εύκολα να παρέμβει, και θεωρείται ικανοποιητικά ακριβής για τιμές της ανηγμένης πυκνότητας $\rho_R \leq 0.8$.

Οι συντελεστές A_0, a, B_0, b και c είναι παράμετροι εξαρτώμενες αποκλειστικά από το μελετώμενο μέσο, οι οποίες υπολογίζονται με επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πίεσης, όγκου και θερμοκρασίας (p, V, T). Στον Πιν. 1.2.1. παρουσιάζονται οι τιμές τους για ορισμένες διαδεδομένες ουσίες, όταν η πίεση p εκφράζεται σε kPa , ο όγκος V_m σε $\frac{m^3}{kmol}$ και η θερμοκρασία T σε K .

Ουσία	A_0	a	B_0	b	c
Ατμοσφαιρικός αέρας	131.8441	0.01931	0.04611	-0.001101	43400
Αργόν	130.7802	0.02328	0.03931	0.0	59900
Διοξείδιο του άνθρακα	507.2836	0.07132	0.10476	0.07235	660000
Ήλιο	2.1886	0.05984	0.01400	0.0	40
Υδρογόνο	20.0117	-0.00506	0.02096	-0.04359	504
Άζωτο	136.2315	0.02617	0.05046	-0.00691	42000
Οξυγόνο	151.0857	0.02562	0.04624	0.004208	48000

Πίνακας 1.2.1: Οι τιμές των συντελεστών της εξίσωσης Beattie-Bridgeman για διάφορες ουσίες.

Η συγκεκριμένη μελέτη είχε ως αφετηρία την παρατήρηση των δεδομένων υπό τη μορφή ισομετρικών καμπυλών πυκνότητας, επελέγησαν δηλαδή σαν ανεξάρτητες μεταβλητές η πίεση και η θερμοκρασία. Η πρακτική αυτή υιοθετήθηκε από πολλούς ερευνητές με ενδιαφέροντα αποτελέσματα, όπως θα αναλυθεί κατά μήκος της εργασίας.

Η διαμόρφωση των πειραματικών δεδομένων στη μορφή ισομετρικών καμπυλών, απουσία των σύγχρονων τεχνολογικών μέσων, ήταν μια χρονοβόρα διαδικασία, δεδομένου ότι ο συνηθέστερος τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων των πειραμάτων είναι στην μορφή ισόθερων, σε ζεύγη τιμών πίεσης-όγκου ανά τιμή θερμοκρασίας. Για το σκοπό αυτό υπολογιζόταν η ποσότητα $pV - RT$ για τις μετρήσεις κάθε μίας από τις ισόθερμες. Έπειτα παρεμβαλλόταν μια ευθεία στις τιμές μεταξύ του σημείου μηδενικής πυκνότητας, για το οποίο $pV - RT = 0$, και του σημείου με την υψηλότερη τιμή πυκνότητας επί της ισόθερμης καμπύλης. Στη συνέχεια, οι αποκλίσεις της γραμμικής παρεμβολής από τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονταν σε διάγραμμα σε σχέση με τις τιμές της πυκνότητας. Χρησιμοποιώντας την ευθεία που υπολογίστηκε για κάθε ισόθερμη και το διάγραμμα των αποκλίσεων της, οι τιμές $pV - RT$, και κατά συνέπεια οι τιμές της πίεσης, προσεγγίζονταν με μια εξίσωση για κάθε τιμή πυκνότητας. Με τον τρόπο αυτό, τα πειραματικά δεδομένα μετατρέπονταν σε ισομετρικές με τις προσεγγίσεις να γίνονται ως προς τον όγκο.

1.3 Η εξίσωση Benedict-Webb-Rubin¹¹

Μια από τις σημαντικότερες ημιεμπειρικές καταστατικές εξισώσεις είναι αυτή που προτάθηκε το 1940 από τους M. Benedict, G. B. Webb και L. C. Rubin. Η εξίσωση αυτή θα παρουσιαστεί εκτενέστερα από αυτές που προηγήθηκαν στην αναδρομή της προηγούμενης ενότητας, καθώς συγκεντρώνει ορισμένα στοιχεία που είναι απαραίτητα για την κατανόηση του επόμενου κεφαλαίου.

Η εξίσωση των Benedict, Webb και Rubin μπορεί να θεωρηθεί τροποποίηση της εξίσωσης Beattie-Bridgeman προκειμένου να αναπαρασταθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των μελετώμενων ουσιών σε υψηλές πυκνότητες. Η συγκεκριμένη μελέτη επικεντρώθηκε στην περιγραφή των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του μεθανίου, του αιθανίου, του προπανίου και του n-βουτανίου.

Παρατηρώντας τους περιορισμούς στην ακρίβεια των υπολογισμών με τη χρήση των μεθόδων της Στατιστικής Μηχανικής, οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν μεν τη δομή της εξίσωσης αμοιβαίων δράσεων, προσέγγισαν ωστόσο το ζήτημα από μια πιο εμπειρική σκοπιά και βάσισαν τη διαμόρφωση των νέων σχέσεων στα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Οι καταστατική εξίσωση στην οποία κατέληξαν διατυπώθηκε σαν σχέση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz με την πυκνότητα και τη θερμοκρασία.

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz A είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος που εκφράζει το ωφέλιμο έργο που είναι δυνατόν να παραχθεί σε ένα κλειστό σύστημα, υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο. Σε ένα τέτοιο σύστημα, η μεταβολής της ενέργειας Helmholtz ισούται κατ'απόλυτη τιμή με το μέγιστο δυνατό ωφέλιμο έργο μιας θερμοδυναμικής διεργασίας. Υπό αυτήν την έννοια, η ενέργεια Helmholtz ελαχιστοποιείται στη θερμοδυναμική ισορροπία. Συνοπτικά, ορίζεται ως κάτωθι

$$A \equiv U - TS \quad (\text{εξ. 1.3.1})$$

όπου

A είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (SI: joules)

U είναι η εσωτερική ενέργεια του συστήματος (SI: joules)

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε kelvin

S είναι η εντροπία (SI: joules ανά kelvin)

Η ενέργεια Helmholtz εκφράζεται σαν συνάρτηση δύο ανεξάρτητων μεταβλητών, της πυκνότητας (στην προκειμένη περίπτωση της γραμμομοριακής πυκνότητας ρ_m (moles/m³) και της θερμοκρασίας $T(K)$ και χωρίζεται σε δύο διακριτά μέρη. Το ένα μέρος περιγράφει τις ιδιότητες του τελείου αερίου για δεδομένη πυκνότητα και θερμοκρασία (Helmholtz energy of the ideal gas) ενώ το άλλο εκφράζει την υπόλοιπη ποσότητα των πραγματικών ιδιοτήτων, όταν αφαιρεθούν από αυτές οι ιδιότητες του τελείου αερίου (residual part of the Helmholtz energy). Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή, οι θερμοφυσικές ιδιότητες μπορούν να περιγραφούν με τη βοήθεια των δύο όρων της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz. Από τον πρώτο όρο $\{A^o(\rho_m, T)\}$ προκύπτουν οι εξισώσεις που

περιγράφουν τις ιδιότητες του τελείου αερίου ενώ ο δεύτερος $\{A^r(\rho_m, T)\}$ αντιστοιχεί στις υπολειπόμενες 'της ιδανικής συμπεριφοράς' ιδιότητες.

$$A(\rho_m, T) = A^o(\rho_m, T) + A^r(\rho_m, T) \quad (\text{εξ. 1.3.2})$$

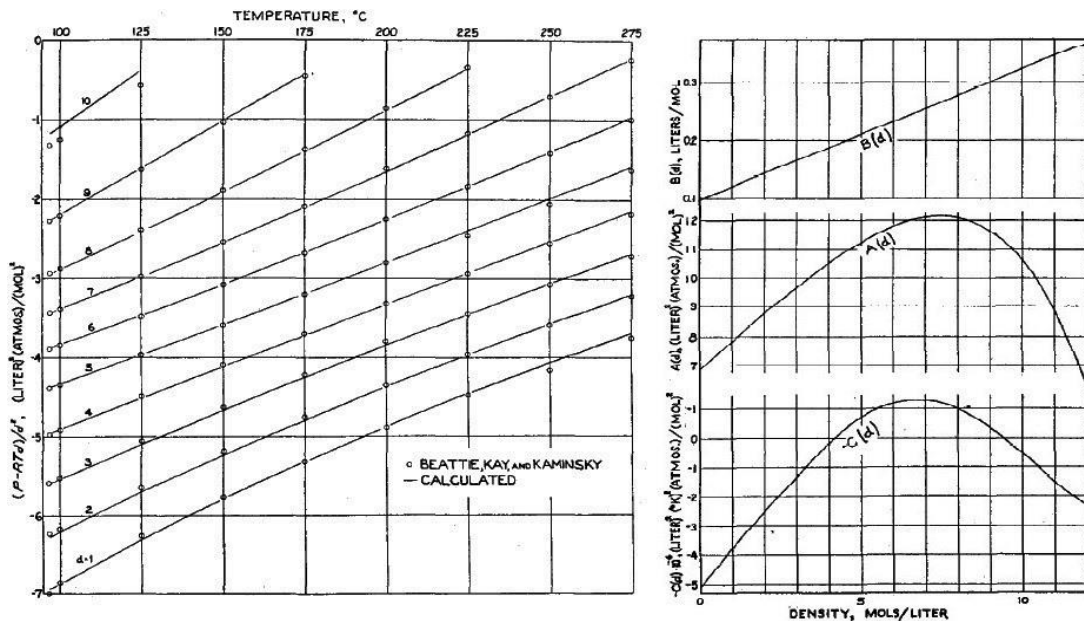
Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης ήταν ο υπολογισμός μιας εμπειρικής σχέσης που να περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια τον δεύτερο όρο της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (residual part of the Helmholtz energy $-A^r$). Η εξ. 1.3.2 μπορεί να αναδιατυπωθεί ως εξής:

$$A^r(\rho_m, T) = A(\rho_m, T) - RT \ln \rho_m - \lim_{\rho_m \rightarrow 0} (A(\rho_m, T) - RT \ln \rho_m) \quad (\text{εξ. 1.3.3})$$

Αποδεικνύεται ότι το όριο $\lim_{\rho_m \rightarrow 0} (A(\rho_m, T) - RT \ln \rho_m)$ υπάρχει και είναι πεπερασμένο. Η εξ. 1.3.3 είναι θεμελιώδης, υπό την έννοια ότι είναι δυνατόν να υπολογιστούν με αυτή μια σειρά από θερμοδυναμικά μεγέθη, κανένα από τα οποία δεν συνδέεται μονοσήμαντα με κάποιο άλλο. Η εξίσωση αυτή υπολογίζεται από την ολοκλήρωση μιας καταστατικής εξίσωσης. Επομένως, η επίτευξη του απώτερου σκοπού της διατύπωσης μιας θεμελιώδους εξίσωσης περνάει μέσα από τη διαμόρφωση της σχέσης που συνδέει τις ιδιότητες p, ρ_m, T .

$$A^r(\rho_m, T) = \int_0^{\rho_m} \frac{p - RT\rho_m}{\rho_m^2} \delta\rho_m \quad (\text{εξ. 1.3.4})$$

Η αφετηρία αυτής της μελέτης ήταν η παρατήρηση της συμπεριφοράς των ουσιών μέσα από τις ισομετρικές καμπύλες πυκνότητας. Οι επιστήμονες διαπίστωσαν, όπως άλλωστε είχαν διαπιστώσει και προηγούμενοι μελετητές, ότι η κατανομή των πειραματικών δεδομένων στο διάγραμμα $(p - RT\rho_m)/\rho_m^2 \div T$ είναι σχεδόν γραμμική (βλ Σχ. 1.3.1[§]).



Σχήμα 1.3.1: Ισομετρικές καμπύλες πυκνότητας αερίου προπανίου / Κατανομή παραμέτρων εξ.1.3.5.

[§] Manson Benedict, George B. Webb, and Louis C. Rubin, "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane," *The Journal of Chemical Physics* 8 (1940): 334.

Έπειτα από πειραματισμό με διάφορες σχέσεις διαπιστώθηκε ότι οι ισομετρικές καμπύλες αυτών των διαγραμμάτων αναπαριστώνται ικανοποιητικά από μια εξίσωση της μορφής:

$$P - RT\rho_m/\rho_m^2 = RTB(\rho_m) - A(\rho_m) - C(\rho_m)/T^2 \quad (\text{εξ. 1.3.5})$$

Σε κάθε μία από τις ισομετρικές καμπύλες προσαρμόστηκε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων μια εξίσωση της μορφής της εξ. 1.3.5, οπότε προέκυψαν οι τιμές των παραμέτρων A, B, C για για κάθε τιμή πυκνότητας. Οι παράμετροι αυτές διαμορφώθηκαν σαν συναρτήσεις της πυκνότητας $A(\rho_m), B(\rho_m), C(\rho_m)$ με διαδικασίες οι οποίες περιγράφονται λεπτομερέστερα στο τέλος της παρούσας ενότητας. Οι μορφές τους παρουσιάζονται στις εξ. 1.3.6 – 1.3.8.

$$A(\rho_m) = A_0 + a\rho_m(1 - a\rho_m^3) \quad (\text{εξ. 1.3.6})$$

$$B(\rho_m) = B_0 + b\rho_m \quad (\text{εξ. 1.3.7})$$

$$C(\rho_m) = C_0 - c\rho_m(1 + \gamma\rho_m^2)e^{-\gamma\rho_m^2} \quad (\text{εξ. 1.3.8})$$

Με αντικατάσταση των εξ. 1.3.6 – 1.3.8 στην εξ. 1.3.5 προκύπτει η καταστατική εξίσωση:

$$P = RT\rho_m + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho_m^2 + (bRT - a)\rho_m^3 + a\rho_m^6 + \frac{c\rho_m^3(1 + \gamma\rho_m^2)e^{-\gamma\rho_m^2}}{T^2} \quad (\text{εξ. 1.3.9})$$

Οι παράμετροι $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$ εξαρτώνται αποκλειστικά από το μελετώμενο μέσο και υπολογίζονται με επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πίεσης, πυκνότητας και θερμοκρασίας (p, ρ_m, T).

Η θεμελιώδης εξίσωση (εξ. 1.3.10) προκύπτει με την αντικατάσταση της εξ. 1.3.9 στην εξ. 1.3.4, δηλαδή με την ολοκλήρωση της σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων πυκνοτήτων.

$$A^r(\rho_m, T) = \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho_m + \frac{(bRT - a)\rho_m^2}{2} + \frac{a\rho_m^5}{5} + \frac{c\rho_m^2}{T^2} \left[\frac{1 - e^{-\gamma\rho_m^2}}{\gamma\rho_m^2} - \frac{e^{-\gamma\rho_m^2}}{2} \right] \quad (\text{εξ. 1.3.10})$$

Επιπλέον των εξισώσεων αυτών, που ισχύουν και για τις δύο φάσεις και την ισορροπία τους, προτάθηκαν οι εξ. 1.3.11 – 1.3.12 ειδικά για την περιοχή των χαμηλών πυκνοτήτων ($\rho_R < 0.5$), για την οποία διαπιστώθηκε ότι αρκούν απλούστερες σχέσεις.

$$A^r(\rho_m, T) = \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho_m + \left(bRT - a + \frac{c}{T^2} \right) \rho_m^2 \quad (\text{εξ. 1.3.11})$$

$$P = RT\rho_m + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho_m^2 + 2 \left(bRT - a + \frac{c}{T^2} \right) \rho_m^3 \quad (\text{εξ. 1.3.12})$$

Ακολουθεί η περιγραφή της μεθόδου προσδιορισμού των συναρτήσεων $A(\rho_m), B(\rho_m), C(\rho_m)$. Η μέθοδος αυτή ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των σταθερών των εξισώσεων, ξεχωριστά για κάθε εξεταζόμενη ουσία. Παρουσιάζεται αναλυτικά, υπό τη μορφή βημάτων, προκειμένου να αποτελέσει οδηγό για τον ενδιαφερόμενο που επιθυμεί να κατασκευάσει ένα υπολογιστικό πρόγραμμα για την εξίσωση αυτή ή κάποια παραλλαγή της.

1. Οι τιμές της παραμέτρου B απεικονίζονται σε διάγραμμα ως προς την πυκνότητα και παρεμβάλλεται μια ευθεία της μορφής

$$B(\rho_m) = B_0 + b\rho_m \quad (\text{εξ. 1.3.13})$$

δίνοντας μεγαλύτερη βαρύτητα στα σημεία με υψηλότερες τιμές πυκνοτήτων.

2. Υπολογίζεται το μέγεθος π_{obs} , από την εξίσωση

$$\pi_{obs} = RT(\rho_m + B_0\rho_m^2 + b\rho_m^3) - p_{obs} \quad (\text{εξ. 1.3.14})$$

όπου p_{obs} είναι οι πειραματικές τιμές των πιέσεων. Έπειτα, προσαρμόζεται για κάθε πυκνότητα, στις τιμές της εξ. 1.3.14 μια εξίσωση της ακόλουθης μορφής, με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

$$\pi = \rho_m^2 [A'(\rho_m) + C'(\rho_m)/T^2] \quad (\text{εξ. 1.3.15})$$

Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν οι πρώτες προσεγγίσεις των παραμέτρων A, C , έστω A', C' .

3. Υπολογίζεται με δοκιμές μια τιμή της σταθεράς γ τέτοια ώστε, στο διάγραμμα $C'(\rho_m)$ ως προς $\rho_m(1 + \gamma\rho_m^2)\exp(-\gamma\rho_m^2)$, τα σημεία για διάφορες τιμές πυκνότητας να είναι συνευθειακά. Στα σημεία αυτά παρεμβάλλεται μια ευθεία, δίνοντας μεγαλύτερη βαρύτητα στα σημεία με υψηλότερες τιμές πυκνοτήτων. Η εξίσωση αυτής της ευθείας είναι:

$$C'(\rho_m) = C_0 - c\rho_m(1 + \gamma\rho_m^2)e^{-\gamma\rho_m^2} \quad (\text{εξ. 1.3.16})$$

4. Υπολογίζεται το μέγεθος A_{obs} , από την εξίσωση:

$$\rho_m^2 A_{obs} = \pi_{obs} - \frac{\rho_m^2}{T^2} [C_0 - c\rho_m(1 + \gamma\rho_m^2)e^{-\gamma\rho_m^2}] \quad (\text{εξ. 1.3.17})$$

Για τις πυκνότητες στην εγγύς περιοχή της κρίσιμης, οι τιμές A_{obs} υπολογίζονται για την κρίσιμη τιμή της θερμοκρασίας, προκειμένου η εξίσωση να προσαρμόζεται ικανοποιητικά στην περιοχή του κρίσιμου σημείου.

5. Υπολογίζεται με δοκιμές μια τιμή της σταθεράς a τέτοια ώστε, στο διάγραμμα $A'(\rho_m)$ ως προς $\rho_m(1 - \alpha\rho_m^3)$, τα σημεία για διάφορες τιμές πυκνότητας να είναι, κατά το δυνατόν, συνευθειακά. Στα σημεία αυτά παρεμβάλλεται μια ευθεία, δίνοντας μεγαλύτερη βαρύτητα στα σημεία με τιμές πυκνότητας κοντά στην κρίσιμη τιμή. Η εξίσωση αυτής της ευθείας είναι:

$$A''(\rho_m) = A_0 + a\rho_m(1 - \alpha\rho_m^3) \quad (\text{εξ. 1.3.18})$$

6. Οι τιμές των σταθερών $A_0, a, \alpha, B_0, b, C_0, c, \gamma$ των εξ. 1.3.13 – 1.3.18 είναι πρώτες προσεγγίσεις. Εάν δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, οι τιμές των a, α, b, c και γ λαμβάνονται σαν τελικές. Στην αντίθετη περίπτωση η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

7. Υπολογίζεται με δοκιμές μια τιμή της πυκνότητας κορεσμένου υγρού ρ_m^L και κορεσμένου ατμού ρ_m^G , τέτοιες ώστε

$$p(\rho_m^G, T) = p(\rho_m^L, T) = p_s \quad (\text{εξ. 1.3.19})$$

$$RT \ln f(\rho_m^G, T) = RT \ln f(\rho_m^L, T) \quad (\text{εξ. 1.3.20})$$

Το μέγεθος $RT \ln f$ υπολογίζεται από την εξίσωση

$$RT \ln f = RT \ln \rho_m RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) 2\rho_m + (bRT - a) 3\rho_m^2 + \frac{6a\alpha\rho_m^5}{5} + \frac{c\rho_m^2}{T^2} \left[\frac{1 - e^{-\gamma\rho_m^2}}{\gamma\rho_m^2} + \frac{e^{-\gamma\rho_m^2}}{2} + \gamma\rho_m^2 e^{-\gamma\rho_m^2} \right] \quad (\text{εξ. 1.3.21})$$

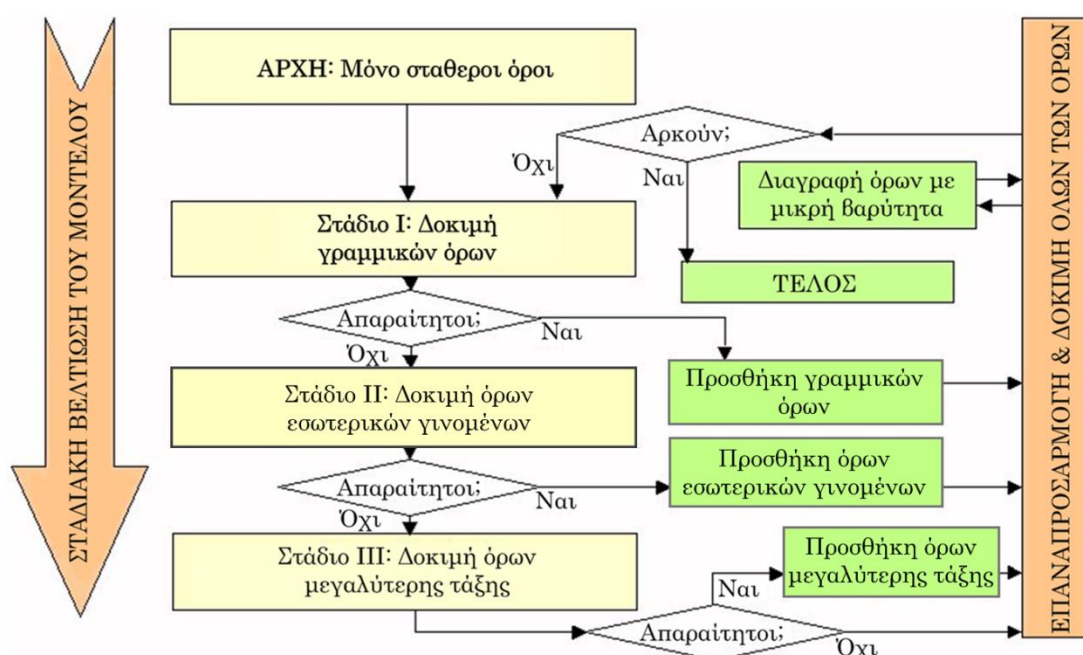
όπου με f συμβολίζεται η τάση διαφυγής ή φευγαδικότητα (fugacity).

Κεφάλαιο 2

Σύγχρονες καταστατικές εξισώσεις

2.1 Ο φορμαλισμός των σύγχρονων εξισώσεων

Στο παρελθόν, η μορφή της εκάστοτε καταστατικής εξίσωσης καθοριζόταν με δοκιμές, βάσει της παρατήρησης των πειραματικών δεδομένων και της πείρας του ερευνητή που τη διατύπωνε. Η μεθοδολογία που περιγράφηκε στην περίπτωση της εξίσωσης Benedict-Webb-Rubin αποτελεί μια πρώτη προσπάθεια σειριακής διαμόρφωσης μιας εξίσωσης, μέσα στα πλαίσια της μορφής των εξισώσεων αμοιβαίων δράσεων. Γενικεύοντας και αυτοματοποιώντας τη λογική αυτή, προκύπτει μια βηματική διαδικασία στατιστικής ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων, η λεγόμενη βηματική παλινδρόμηση (stepwise regression), η οποία μπορεί να περιγραφεί με τη γενική διατύπωση του διαγράμματος ροής του ακόλουθου σχήματος.



Σχήμα 2.1.1: Διάγραμμα ροής της μεθόδου βηματικής παλινδρόμησης^h.

Οι αποφάσεις, κατά τη διαδικασία αυτή, λαμβάνονται με την πραγματοποίηση στατιστικών tests τα οποία υποδεικνύουν κατά πόσο η προσαρμογή του μοντέλου είναι ικανοποιητική και κατά πόσο οι όροι κάθε κατηγορίας είναι απαραίτητοι για την επίτευξη της επιθυμητής ακρίβειας.

^h Wikipedia, en.wikipedia.org/wiki

Η πλειοψηφία των καταστατικών εξισώσεων που διατυπώθηκαν τις τελευταίες δύο δεκαετίες είναι πολυπαραμετρικές εξισώσεις της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz, όπως αυτή ορίστηκε στην ενότητα 1.3. Η μορφή των εξισώσεων αυτών προκύπτει με εφαρμογή παραλλαγών της μεθόδου βηματικής παλινδρόμησης. Η συσχέτιση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz με τις υπόλοιπες θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι πολύ διαδεδομένη σε υπολογιστικά προγράμματα πρόβλεψης και προσδιορισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των διαφόρων ουσιών.

Έπειτα από αδιαστατοποίηση του μεγέθους $\{\alpha = A/(RT)\}$ και χρησιμοποιώντας τα ανηγμένα, αδιάστατα μεγέθη $\delta = \rho/\rho_c = \rho_R$ και $\tau = T_c/T = T_R^{-1}$, η ενέργεια Helmholtz γράφεται:

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha^o(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau) \quad (\text{εξ. 2.1.1})$$

Δεδομένου ότι η ενέργεια Helmholtz δεν είναι ένα μέγεθος άμεσα μετρήσιμο, γίνεται συσχέτισή της με τα θερμοδυναμικά μεγέθη για τα οποία διατίθενται πειραματικά δεδομένα. Τα μεγέθη αυτά ορίζονται συναρτήσει της ενέργειας Helmholtz και των μερικών παραγώγων της και προκύπτουν οι σχέσεις του Πιν. 2.1.1.

Βασικός ορισμός	Συσχέτιση με την ανηγμένη ενέργεια Helmholtz και τις μερικές παραγώγους της ^a
Πίεση	
$p(T, \rho) = -\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T$	$\frac{p(\delta, \tau)}{\rho RT} = 1 + \delta\alpha_\delta^r$
Εντροπία	
$s(T, \rho) = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$	$\frac{s(\delta, \tau)}{R} = \tau(\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r) - a^o - a^r$
Εσωτερική ενέργεια	
$u(T, \rho) = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$	$\frac{u(\delta, \tau)}{RT} = \tau(\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r)$
Ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο	
$c_v(T, \rho) = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$	$\frac{c_v(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r)$
Ενθαλπία	
$h(T, p) = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v - v\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T$	$\frac{h(\delta, \tau)}{RT} = 1 + \tau(\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r) + \delta\alpha_\delta^r$
Ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση	
$c_p(T, p) = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$	$\frac{c_p(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta\alpha_\delta^r - \delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r}$
Συντελεστής Joule-Thomson	
$\mu(T, p) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$	$\mu R \rho(\delta, \tau) = \frac{-(\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r + \delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r)}{(1 + \delta\alpha_\delta^r - \delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r)^2 - \tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r)(1 + 2\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r)}$
Ταχύτητα του ήχου	
$w(T, p) = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}$	$\frac{w^2(\delta, \tau)}{RT} = 1 + 2\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r - \frac{(1 + \delta\alpha_\delta^r - \delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r)^2}{\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r)}$
^a $\alpha_\delta = \left[\frac{\partial \alpha}{\partial \delta}\right]_\tau, \alpha_{\delta\delta} = \left[\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \delta^2}\right]_\tau, \alpha_\tau = \left[\frac{\partial \alpha}{\partial \tau}\right]_\delta, \alpha_{\tau\tau} = \left[\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \tau^2}\right]_\delta, \alpha_{\delta\tau} = \left[\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \delta \partial \tau}\right]$	

Πίνακας 2.1.1: Σχέσεις θερμοδυναμικών μεγεθών με την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.

Στη συνέχεια εφαρμόζονται μια σειρά από προσαρμογές και υπολογιστικές προσεγγίσεις προκειμένου οι σχέσεις αυτές να αναπαράγουν τα πειραματικά δεδομένα με μεγάλη ακρίβεια. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι ένα πλήθος συντελεστών και εκθετών που απαρτίζουν την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz, η οποία περιγράφεται από την ακόλουθη γενική μορφή.

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha^o(\delta, \tau) + \sum n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} + \sum n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}} \quad (\text{εξ. 2.1.2})$$

Οι τιμές των συντελεστών n_i και των εκθετών d_i, t_i, l_i και m_i καθορίζονται με στατιστική μελέτη προσεγγίσεων με μη γραμμικές εξισώσεις (nonlinear regression analysis), διαδικασία που θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα.

Οι ουσίες που μελετώνται στην παρούσα εργασία είναι το αργόν [Ar], το 1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο (HFC-134a), το 1,1,1-τριφθοροαιθάνιο (HFC-143a) και το πενταφθοροαιθάνιο (HFC-125). Οι ακριβέστερες καταστατικές εξισώσεις που έχουν διατυπωθεί για τα μέσα αυτά είναι η εξίσωση των Tegeler-Span-Wagner¹² για το αργόν, την εξίσωση των Roth-Baehr¹³ για το HFC-134a και τις εξισώσεις των Lemmon-Jacobsen για το HFC-143a¹⁴ και το HFC-125¹⁵. Τα κυριότερα ελλωτάματα που είχαν οι προγενέστερες εξισώσεις, και τα οποία οι τελευταίες υπερβαίνουν, είναι τα εξής:

- Δεν ήταν επικαιροποιημένες, βάσει των νεότερων πειραματικών δεδομένων.
- Περιορίζονταν σε στενό εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων.
- Στην ευρύτερη περιοχή του κρίσιμου σημείου δεν έδιναν αποτελέσματα με ικανοποιητική ακρίβεια.
- Έδιναν μη ερμηνεύσιμα αποτελέσματα στις περιοχές με φτωχά (λίγα ή χαμηλής ποιότητας) πειραματικά δεδομένα.

Οι παραπάνω μελέτες παρήγαγαν εξαιρετικά ακριβείς εξισώσεις που λειτουργούν σε μεγάλα εύρη τιμών των διαφόρων θερμοδυναμικών μεγεθών. Αυτό κατέστη εφικτό χάρη στην μεγάλη υπολογιστική ισχύ των σύγχρονων υπολογιστών συστημάτων. Οι εξισώσεις αυτές είναι πολύτιμες για τις εφαρμογές των υπόψιν ουσιών στις οποίες απαιτείται πολύ μεγάλη ακρίβεια ή γνώση της συμπεριφοράς τους σε ακραίες συνθήκες. Είναι, εντούτοις, εξαιρετικά πολύπλοκες και δύσχρηστες για τον ενδιαφερόμενο που επιθυμεί να τις τροποποιήσει ή να τις χρησιμοποιήσει για υπολογισμούς στα συνήθη λειτουργικά πλαίσια. Στον Πιν. 2.1.2 παρουσιάζεται το πλήθος των σταθερών, των συντελεστών και των εκθετών που περιέχουν οι εξισώσεις αυτές, σαν ένα χονδρικό μέτρο της πολυπλοκότητάς τους.

Συγγραφείς	Ουσία	Σταθερές	Συντελεστές	Εκθέτες	Σύνολο
Tegeler-Span-Wagner	Ar	2	41	123	166
Roth-Baehr	HFC-134a	5	21	42	68
Lemmon-Jacobsen	HFC-143a	7	17	46	70
	HFC-125	9	18	52	79

Πίνακας 2.1.2: Αριθμός σταθερών, συντελεστών και εκθετών των εξισώσεων.

2.2 Η εξίσωση Tegeler-Span-Wagner για το αργόν

Η επιλογή της μελέτης μιας καταστατικής εξίσωσης που διατυπώθηκε για το αργόν δεν είναι τυχαία. Η ουσία αυτή υπάρχει σε αφθονία στον ατμοσφαιρικό αέρα (0.934% κατόγκο), είναι χημικά αδρανής και η δομή της είναι ιδιαίτερα απλή. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά προκαλούν μεγάλο θεωρητικό και ερευνητικό ενδιαφέρον για το αργόν ανά τον κόσμο και επιφέρουν αναρίθμητες εφαρμογές στη βιομηχανία, την έρευνα και την ιατρική. Επιγραμματικά αναφέρεται η χρήση του σε διαφόρων ειδών συγκολλήσεις, σε εφαρμογές του βιοκλιματικού σχεδιασμού, σαν συντηρητικό, στην κατάσβεση πυρκαγιών, στην κρυσταλλογραφική και σε πλείστες όσες πειραματικές και εργαστηριακές εφαρμογές.

Το μόριο του αργού είναι μονοατομικό, σφαιρικό ($\omega = 0$), μη πολικό και στην αέρια φάση έχει ένα μόνο βαθμό ελευθερίας. Το γεγονός αυτό καθιστά το αργόν ιδανικό για να χρησιμοποιηθεί σαν αναφορά για την ανάπτυξη μοντέλων προσέγγισης των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των ουσιών και για τη βαθμονόμηση συστημάτων μέτρησης θερμοδυναμικών μεγεθών.

Στη βιβλιογραφία συναντάται πληθώρα καταστατικών εξισώσεων για το αργόν, οι οποίες όμως, στην πλειονότητά τους, περιορίζονται σε μικρά εύρη τιμών και δεν πετυχαίνουν ικανοποιητική ακρίβεια. Στη μελέτη των Tegeler-Span-Wagner διατυπώνεται μια πολυπαραμετρική εξίσωση η οποία περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τη συμπεριφορά του αργού για θερμοκρασίες από το τριπλό σημείο έως 700 K και πιέσεις έως και 1000 MPa.

Προκειμένου να αναλυθούν με το βέλτιστο δυνατό τρόπο, τα σετ πειραματικών δεδομένων για το αργόν ομαδοποιήθηκαν με κριτήριο το μέγεθός τους, το εύρος θερμοκρασιών που καλύπτουν και το βαθμό αβεβαιότητάς τους. Συνοπτικά αναφέρεται ότι ως αβεβαιότητα ορίζεται η ποσοτική έκφραση της «αμφιβολίας» που υπάρχει σχετικά με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης. Το μέγεθος αυτό είτε δινόταν αξιόπιστα από τους ερευνητές που παρείχαν τα πειραματικά δεδομένα, είτε υπολογίστηκε με στατιστική ανάλυση του δείγματος των δεδομένων. Τα πειραματικά δεδομένα υποβλήθηκαν, όπου χρειαζόταν, σε επιπλέον επεξεργασία προκειμένου να αντιστοιχούν οι τιμές της θερμοκρασίας στη διεθνή κλίμακα θερμοκρασιών¹⁶ (*ITS – 90*).

Για τον καθορισμό του τριπλού σημείου, σημείο στο οποίο τέμνονται οι τρεις καμπύλες ισορροπίας αέριο–υγρό, υγρό–στερεό και αέριο–στερεό, χρησιμοποιήθηκαν οι ακριβέστερες διαθέσιμες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης.

$$T_t = 83.8058K \quad (ITS - 90) \quad (\text{εξ. 2.2.1})$$

$$p_t = (68.891 \pm 0.002)kPa \quad (\text{εξ. 2.2.2})$$

Παρομοίως, για το κρίσιμο σημείο και το σημείο βρασμού.

$$T_c = (150.687 \pm 0.015)K \quad (\text{εξ. 2.2.3})$$

$$p_c = (4.863 \pm 0.003)MPa \quad (\text{εξ. 2.2.4})$$

$$T_b = (87.303 \pm 0.002)K \quad (\text{εξ. 2.2.5})$$

Για τον προσδιορισμό της σχέσης της πίεσης με τη θερμοκρασία, στην ισορροπία υγρής και στερεής φάσης (melting pressure), προτιμήθηκαν για την ακρίβεια τους τα αποτελέσματα της μελέτης των Hardy-Crawford-Daniels¹⁷ και η τελική εξίσωση που προέκυψε από την ανάλυσή τους είναι

$$\frac{p_m}{p_t} = 1 + a_1 \left[\left(\frac{T}{T_t} \right)^{1.05} - 1 \right] + a_2 \left[\left(\frac{T}{T_t} \right)^{1.275} - 1 \right] \quad (\text{εξ. 2.2.6})$$

όπου $a_1 = -7476.2665$ και $a_2 = 9959.0613$. Η σχέση της πίεσης με τη θερμοκρασία κατά την εξάχνωση (sublimation pressure) διαμορφώθηκε με στατιστική ανάλυση διαφορετικών δημοσιεύσεων και η τελική της μορφή είναι

$$\ln \left(\frac{p_{sub}}{p_t} \right) = \frac{T_t}{T} \left[a_1 \left(1 - \frac{T}{T_t} \right) + a_2 \left(1 - \frac{T}{T_t} \right)^{2.7} \right] \quad (\text{εξ. 2.2.7})$$

όπου $a_1 = -11.391604$ και $a_2 = -0.39513431$.

Για τον καθορισμό της τάσης ατμών p_s και των πυκνοτήτων κορεσμένου υγρού ρ' και ατμού ρ'' μελετήθηκαν τα αποτελέσματα της σχετικής δημοσίευσης των Gilgen-Kleinrahm-Wagner¹⁸. Η σχέση της τάσης ατμών της εν λόγω μελέτης χρησιμοποιήθηκε αυτούσια, όπου $\theta = 1 - T_{Rs}$.

$$\ln p_{Rs} = (T_{Rs})^{-1} (l_1 \theta + l_2 \theta^{1.5} + l_3 \theta^2 + l_4 \theta^{4.5}) \quad (\text{εξ. 2.2.8})$$

$$\ln \frac{\rho'}{\rho_c} = m_1 \theta^{0.334} + m_2 \theta^{2/3} + m_3 \theta^{7/3} + m_4 \theta^4 \quad (\text{εξ. 2.2.9})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = (T_{Rs})^{-1} (n_1 \theta^{0.345} + n_2 \theta^{5/6} + n_3 \theta + n_4 \theta^{13/3}) \quad (\text{εξ. 2.2.10})$$

Gilgen et al.	l	m	n
1	-5,9409785	1,5004262	-1,7069566
2	1,3553888	-0,3138129	-4,0273945
3	-0,4649761	0,0864616	1,5517756
4	-1,5399043	-0,0414775	-2,3068323

Πίνακας 2.2.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.2.8 – 2.2.10.

Υπάρχει πληθώρα δεδομένων για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες p, ρ, T του αργού στις περιοχές μιας φάσης. Τα δεδομένα αυτά είτε προέκυψαν απευθείας από πειραματικές μετρήσεις με διαδομένες πειραματικές διατάξεις (“two-sinker” buoyancy densimeter) και παραλλαγές τους (“single-sinker” buoyancy densimeter), είτε υπολογίστηκαν έμμεσα, από άλλα μεγέθη. Τα ακριβέστερα από αυτά τα σετ χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της εξίσωσης, στις αντίστοιχες περιοχές στις οποίες δίνουν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Αντίστοιχη ανάλυση του συνόλου των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων διεξήχθη και για τις υπόλοιπες θερμοφυσικές ιδιότητες που συμβάλλουν στην τελική μορφή της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (βλ. Πιν. 2.1.1) όπως είναι η ταχύτητα του ήχου στο συγκεκριμένο μέσο και η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο και πίεση αντίστοιχα. Η περαιτέρω ανάλυση της επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων υπερβαίνει τους στόχους της παρούσας εργασίας. Για λόγους πληρότητας, παρατίθενται στο παράρτημα 1, σε πινακοποιημένη μορφή, οι δημοσιεύσεις πειραματικών δεδομένων κάθε ιδιότητας που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω μελέτη.

Όπως αναλύθηκε στην ενότητα 1.3, η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, εκπεφρασμένη σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας, συνιστά μία από τις θεμελιώδεις μορφές καταστατικών εξισώσεων. Υπ'αυτήν την έννοια, κάθε μια από τις θερμοδυναμικές ιδιότητες μιας καθαρής ουσίας μπορεί να συσχετιστεί με την (αδιαστατοποιημένη) ελεύθερη ενέργεια Helmholtz και τις μερικές παραγώγους της (ως προς την θερμοκρασία και την πυκνότητα).

Για δεδομένη θερμοκρασία, η τάση ατμών και οι πυκνότητες κορεσμένου υγρού και ατμού υπολογίζονται από την επίλυση του συστήματος των εξ. 2.2.11 – 2.2.13, το καλούμενο “κριτήριο του Maxwell”.

$$\frac{p_s}{\rho' RT} = 1 + \delta' \alpha_\delta^r(\delta', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.11})$$

$$\frac{p_s}{\rho'' RT} = 1 + \delta'' \alpha_\delta^r(\delta', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.12})$$

$$\frac{p_s}{RT} \left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'} \right) - \ln \left(\frac{\rho'}{\rho''} \right) = \alpha^r(\delta', \tau) - \alpha^r(\delta'', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.13})$$

Η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για τα ιδανικά αέρια διατυπώνεται ως:

$$A^o(\rho, T) = h^o(T) - RT - Ts^o(\rho, T) \quad (\text{εξ. 2.2.14})$$

Η ενθαλπία h^o είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, και η εντροπία s^o δίνεται συναρτήσει της πυκνότητας και της θερμοκρασίας. Και οι δύο αυτές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν εάν είναι γνωστή η συνάρτηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση $c_p^o(T)$. Τότε η εξ. 2.2.14 γίνεται

$$A^o(\rho, T) = \left(\int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right) - RT - T \times \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0^o} \right) + s_0^o \right] \quad (\text{εξ. 2.2.15})$$

όπου τα μεγέθη με το δείκτη “0” αναφέρονται σε μια αυθαίρετη κατάσταση αναφοράς. Συνήθως, οι τιμές της ενθαλπίας h_0^o και της εντροπίας s_0^o λαμβάνονται ίσες με μηδέν για $T_0 = 298.15K$, $p_0 = 0.101325MPa$ και την αντίστοιχη πυκνότητα $\rho_0 = p_0/(RT_0)$. Στην υπόψη μελέτη, ελήφθη $c_p^o = 0.5203333kJkg^{-1}K^{-1}$.

Από επεξεργασία της εξ. 2.2.15 λαμβάνεται, έπειτα από αδιαστατοποίηση

$$\alpha^o(\delta, \tau) = \ln(\delta) + \alpha_1^o + \alpha_2^o \tau + 1.5 \ln(\tau) \quad (\text{εξ. 2.2.16})$$

όπου $\alpha_1^o = 8.314666243$ και $\alpha_2^o = -4.94651164$ οι συντελεστές, τέτοιοι ώστε να ισχύουν $h_0^o = 0$ και $s_0^o = 0$ για $T_0 = 298.15K$ και $p_0 = 0.101325MPa$. Στον Πιν. 2.2.2 παρουσιάζονται όλες οι μερικές παράγωγοι της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του τελείου αερίου που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του Πιν. 2.1.1.

$\alpha^o = \ln(\delta) + \alpha_1^o + \alpha_2^o \tau + 1.5 \ln(\tau)$	$\alpha_{\delta\tau}^o = \left[\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \delta \partial \tau} \right] = 0 + 0 + 0 + 0$
$\alpha_{\delta}^o = \left[\frac{\partial \alpha^o}{\partial \delta} \right]_{\tau} = 1/\delta + 0 + 0 + 0$	$\alpha_{\tau}^o = \left[\frac{\partial \alpha^o}{\partial \tau} \right]_{\delta} = 0 + 0 + \alpha_2^o - 1.5/\tau$
$\alpha_{\delta\delta}^o = \left[\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \delta^2} \right]_{\tau} = -1/\delta^2 + 0 + 0 + 0$	$\alpha_{\tau\tau}^o = \left[\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \tau^2} \right]_{\delta} = 0 + 0 + 0 - 1.5/\tau^2$

Πίνακας 2.2.2: Η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz α^o και οι μερικές παράγωγοί της.

Στη θεώρηση του τελείου αερίου, τα μοντέλα της Στατιστικής Μηχανικής προβλέπουν με ακρίβεια τις θερμοδυναμικές ιδιότητες. Αντιθέτως, για την περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών ρευστών απαιτούνται εμπειρικές σχέσεις, οι οποίες προσδιορίζονται από ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Δεδομένου ότι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz δεν είναι μέγεθος άμεσα μετρήσιμο, απαιτείται ο καθορισμός μια αλγεβρικής μορφής, οι συντελεστές της οποίας υπολογίζονται από σύγκριση με τις τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών του Πιν. 2.1.1. Η διαδικασία αυτή αναλύεται, με γενικευμένο τρόπο, παρακάτω.

Έστω μια μορφή $\alpha^r(\delta, \tau, \bar{n})$ της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (residual part), και z_j τα πειραματικά δεδομένα J διαφορετικών ιδιοτήτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των άγνωστων συντελεστών n_i , οι οποίοι εκφράζονται με το διάνυσμα \bar{n} . Για το σκοπό αυτό, απαιτείται η ελαχιστοποίηση του αθροίσματος τετραγώνων

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^J \chi_j^2 = \sum_{j=1}^J \sum_{m=1}^{M_j} \left[\frac{[z_{exp} - z_{calc}(x_{exp}, y_{exp}, \bar{n})]^2}{\sigma_{exp}^2} \right]_{j,m} \quad (\text{εξ. 2.2.17})$$

όπου M_j είναι το πλήθος των πειραματικών δεδομένων της j οστής ιδιότητας, z_{exp} είναι η πειραματική τιμή της υπ'όψιν ιδιότητας z και z_{calc} είναι η τιμή που υπολογίζεται από την εξίσωση α^r για τις τιμές των παραμέτρων \bar{n} , στο σημείο x_{exp}, y_{exp} . Οι ανεξάρτητες, μετρούμενες μεταβλητές x, y διαφέρουν για τις διάφορες ιδιότητες z , συνήθως ωστόσο αντιστοιχούν στη θερμοκρασία και την πυκνότητα [π.χ $p(T, \rho)$] ή στη θερμοκρασία και την πίεση [π.χ $w(T, p)$]. Η μεταβλητότητα σ_{exp}^2 αντιστοιχεί στην αβεβαιότητα ενός πειραματικού δεδομένου, όπως περιγράφηκε παραπάνω, και υπολογίζεται σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο μετάδοσης σφάλματος.

$$\sigma_{exp}^2 = \left(\frac{\partial \Delta z}{\partial x}\right)_{y,z}^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial \Delta z}{\partial y}\right)_{x,z}^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial \Delta z}{\partial z}\right)_{x,y}^2 \sigma_z^2 \quad (\text{εξ. 2.2.18})$$

,όπου Δz είναι το υπόλοιπο ($z_{exp} - z_{calc}$) της εξ. 2.2.17 και $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ είναι οι μεμονωμένες τυπικές αποκλίσεις των μεγεθών x, y, z αντίστοιχα. Οι μερικές παράγωγοι του υπολοίπου Δz πρέπει να υπολογιστούν από μια προπαρασκευαστική καταστατική εξίσωση.

Η διαδικασία προσδιορισμού των παραμέτρων \bar{n} από την ελαχιστοποίηση της ποσότητας χ^2 για περισσότερες από μία ιδιότητες z (multiproperty fitting) καταλήγει σε ένα σύστημα εξισώσεων. Στην περίπτωση που οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τις ίδιες ανεξάρτητες μεταβλητές με την υπό διαμόρφωση εξίσωση [π.χ $a^r(T, \rho)$], και επιπλέον οι σχέσεις όλων των εξεταζόμενων ιδιοτήτων με την εξίσωση και τις παραγώγους της είναι γραμμικές, το σύστημα των εξισώσεων που προκύπτει είναι γραμμικό [π.χ $p(T, \rho)$ και $c_p(T, \rho)$], και τα δεδομένα των ιδιοτήτων αυτών καλούνται 'γραμμικά δεδομένα' (linear data). Σε κάθε άλλη περίπτωση [π.χ $h(T, \rho)$, $c_p(T, \rho)$, $w(T, \rho)$], προκύπτει μη γραμμικό σύστημα εξισώσεων, του οποίου η επίλυση είναι συνθετότερη.

Η μορφή της εξίσωσης a^r δεν είναι γνωστή εκ των προτέρων. Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 2.1, στο παρελθόν, η μορφή της εκάστοτε εξίσωσης καθοριζόταν με δοκιμές, βάσει της παρατήρησης των πειραματικών δεδομένων και της πείρας του ερευνητή που τη διατύπωνε. Σε μια προσπάθεια να βελτιστοποιήσει αυτή τη διαδικασία, ο Wagner δημοσίευσε, σε συνεργασία με συνεργάτες του, σειρά μελετών [Wagner¹⁹, Ewers-Wagner²⁰, Setzmann-Wagner²¹] στις οποίες εισάγονται αντικειμενικά κριτήρια για την επιλογή της μορφής της εξίσωσης, στη μορφή αλγορίθμων βηματικής παλινδρόμησης (βλ Σχ. 2.1.1).

Για την ανάπτυξη της συγκεκριμένης εξίσωσης χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα υψηλής ακρίβειας για την ταχύτητα του ήχου στο αργόν. Δεδομένου ότι όλες οι προϋπάρχουσες (της παρούσας μελέτης) μέθοδοι προσδιορισμού της μορφής μίας εξίσωσης χρησιμοποιούσαν αλγόριθμους επίλυσης γραμμικών συστημάτων, στην περίπτωση επεξεργασίας μεγεθών κατά την οποία προκύπτουν μη γραμμικά συστήματα, προϋποτίθετο γραμμικοποίηση των δεδομένων με σοβαρή επιδείνωση της ακρίβειάς τους.

Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου, αναπτύχθηκε από τον Tegeler και τους συνεργάτες του μια νέα μέθοδος απευθείας επεξεργασίας μη γραμμικών δεδομένων. Η νέα μέθοδος είναι ουσιαστικά μια παραλλαγή της μεθόδου OPTIM που προτάθηκε από τους Setzmann-Wagner για την επεξεργασία γραμμικών δεδομένων, τροποποιημένη ώστε να ενσωματώνει διαδικασίες μη γραμμικής παρεμβολής (nonlinear regression analysis). Η διαδικασία του προσδιορισμού της μορφής της εξίσωσης μπορεί να περιγραφεί σε τρία βήματα:

- i. Η διαδικασία ξεκίνησε από την περιοχή για την οποία υπάρχουν διαθέσιμα πολύ υψηλής ακρίβειας δεδομένα της ταχύτητας του ήχου ($T \leq 450 \text{ K}, \rho \leq 0.5 \rho_c$). Με χρήση της νέας μεθόδου μη γραμμικής βελτιστοποίησης, αναπτύχθηκε μια απλή εξίσωση που περιγράφει σχεδόν όλα τα υπάρχοντα δεδομένα στην περιοχή αυτή με μεγάλη ακρίβεια (μέσα στα όρια των τυπικών τους αποκλίσεων).

ii. Στη συνέχεια, εξετάστηκε όλη η περιοχή της υγρής και αέριας κατάστασης και διαμορφώθηκαν προπαρασκευαστικές εξισώσεις με χρήση της μεθόδου OPTIM. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα της γραμμικοποίησης των υψηλής ακρίβειας δεδομένων της ταχύτητας του ήχου, τα δεδομένα γραμμικοποιήθηκαν με την εξίσωση που υπολογίστηκε στο πρώτο βήμα. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μια νέα μέθοδος γραμμικοποίησης, κατά την οποία η ταχύτητα του ήχου γραμμικοποιείται ως

$$\frac{w^2(\delta, \tau)}{RT} = 1 + 2\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r + \gamma_1^p + \gamma_2^p\delta\alpha_\delta^r - \gamma_3^p\delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r \quad (\text{εξ. 2.2.19})$$

όπου

$$\gamma_1^p = \frac{1}{-\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r)} \quad (\text{εξ. 2.2.20})$$

$$\gamma_2^p = \frac{2 + \delta\alpha_\delta^r}{-\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r)} \quad (\text{εξ. 2.2.21})$$

$$\gamma_3^p = \frac{2 + \delta\alpha_\delta^r - \delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r}{-\tau^2(\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r)} \quad (\text{εξ. 2.2.22})$$

Καθένα από τα ακριβή δεδομένα $w(T, p)$ γραμμικοποιήθηκε, δηλαδή τοποθετήθηκε σε γραμμική κατανομή, υπολογίζοντας την αντίστοιχη πυκνότητα και τις παραμέτρους $\gamma_1^p, \gamma_2^p, \gamma_3^p$ από την εξίσωση που προσδιορίστηκε στο πρώτο βήμα (για χαμηλές πυκνότητες). Σε αντίθεση με τη μέθοδο γραμμικοποίησης που διατύπωσαν οι Setzmann-Wagner, και η οποία χρησιμοποιήθηκε στις περιοχές όπου τα δεδομένα της ταχύτητας του ήχου είναι λιγότερο ακριβή, η νέα μέθοδος γραμμικοποίησης διατηρεί μέρος της πληροφορίας των αρχικών (μη γραμμικών) δεδομένων στον παράγοντα $\alpha_{\delta\tau}^r$.

iii. Τέλος, υπολογίστηκαν οι συντελεστές της εξίσωσης με τη χρήση επαναληπτικού αλγόριθμου προσέγγισης, χρησιμοποιώντας σαν είσοδο την καλύτερη εξίσωση που προέκυψε από τη διαδικασία γραμμικοποίησης (εξ. 2.2.19). Η επιλογή αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω βελτίωση της απεικόνισης των μη γραμμικών δεδομένων.

Η αρχική μορφή της εξίσωσης προς βελτιστοποίηση αποτελούνταν από 650 όρους και μπορεί να απότυπωθεί ως εξής:

$$\begin{aligned} \alpha(\delta, \tau) = & \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^{20} n_{i,j} \delta^i \tau^{j/4} + e^{-\delta} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=0}^{10} n_{i,j} \delta^i \tau^{j/2} + e^{-\delta^2} \sum_{i=1}^{12} \sum_{j=1}^{12} n_{i,j} \delta^i \tau^j \\ & + e^{-\delta^3} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=4}^{14} n_{i,j} \delta^i \tau^j + e^{-\delta^4} \sum_{i=2}^8 \sum_{j=2}^{15} n_{i,j} \delta^i \tau^{2j} + e^{-\delta^6} \sum_{i=3}^{10} \sum_{j=2}^8 n_{i,j} \delta^i \tau^{2j} \\ & + \sum_{i=1}^{48} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2} \end{aligned} \quad (\text{εξ. 2.2.23})$$

Η τελική εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (residual part) που προέκυψε από την παραπάνω διαδικασία είναι:

$$a^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^{12} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=13}^{37} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta c_i} + \sum_{i=38}^{41} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \quad (\text{εξ. 2.2.24})$$

Οι συντελεστές και οι εκθέτες της εξ. 2.2.24, που υπολογίστηκαν με επαναληπτική διαδικασία μη γραμμικής παρεμβολής (nonlinear regression analysis), παρουσιάζονται στον Πιν. 2.2.3.

i	n _i	d _i	t _i	c _i	n _i	β _i	γ _i	ε _i
1	0.088722304990011	1	0.00	-	-	-	-	-
2	0.70514805167298	1	0.25	-	-	-	-	-
3	-1.682011565409	1	1.00	-	-	-	-	-
4	-0.14909014431486	1	2.75	-	-	-	-	-
5	-0.1202480460094	1	4.00	-	-	-	-	-
6	-0.12164978798599	2	0.00	-	-	-	-	-
7	0.40035933626752	2	0.25	-	-	-	-	-
8	-0.27136062699129	2	0.75	-	-	-	-	-
9	0.24211924579645	2	2.75	-	-	-	-	-
10	0.005788958318557	3	0.00	-	-	-	-	-
11	-0.041097335615341	3	2.00	-	-	-	-	-
12	0.024710761541614	4	0.75	-	-	-	-	-
13	-0.32181391750702	1	3.00	1	-	-	-	-
14	0.33230017695794	1	3.50	1	-	-	-	-
15	0.031019986287345	3	1.00	1	-	-	-	-
16	-0.030777086002437	4	2.00	1	-	-	-	-
17	0.093891137419581	4	4.00	1	-	-	-	-
18	-0.090643210682031	5	3.00	1	-	-	-	-
19	-0.00045778349276654	7	0.00	1	-	-	-	-
20	-0.0000826597290252	10	0.50	1	-	-	-	-
21	0.00013013415603147	10	1.00	1	-	-	-	-
22	-0.011397840001996	2	1.00	2	-	-	-	-
23	-0.024455169960501	2	7.00	2	-	-	-	-
24	-0.064324067175955	4	5.00	2	-	-	-	-
25	0.058889471093674	4	6.00	2	-	-	-	-
26	-0.00064933552112965	8	6.00	2	-	-	-	-
27	-0.013889862158435	3	10.00	3	-	-	-	-
28	0.4048983929691	5	13.00	3	-	-	-	-
29	-0.38612519594749	5	14.00	3	-	-	-	-
30	-0.18817142332233	6	11.00	3	-	-	-	-
31	0.15977647596482	6	14.00	3	-	-	-	-
32	0.053985518513856	7	8.00	3	-	-	-	-
33	-0.028953417958014	7	14.00	3	-	-	-	-
34	-0.013025413381384	8	6.00	3	-	-	-	-
35	0.0028948696775778	9	7.00	3	-	-	-	-
36	-0.0022647134304796	5	24.00	4	-	-	-	-
37	0.0017616456196368	6	22.00	4	-	-	-	-
38	0.0058552454482774	2	3.00	-	20	250	1.11	1
39	-0.69251908270028	1	1.00	-	20	375	1.14	1
40	1.5315490030516	2	0.00	-	20	300	1.17	1
41	-0.0027380447449783	3	0.00	-	20	225	1.11	1

Πίνακας 2.2.3: Οι συντελεστές και εκθέτες της εξ. 2.2.24.

Για την παρούσα εξίσωση, εκτιμώμενη τυπική απόκλιση της πυκνότητας είναι $\pm 0.02\%$ για πιέσεις έως 12 MPa και θερμοκρασίες έως 340 K , εξαιρουμένης της περιοχής του κρίσιμου σημείου, και λιγότερο από $\pm 0.03\%$ για πιέσεις έως 30 MPa και θερμοκρασίες στο εύρος $235 \div 520 \text{ K}$. Η εκτιμώμενη τυπική απόκλιση της ταχύτητας του ήχου είναι μικρότερη από $\pm 0.02\%$ για πυκνότητες $\rho \leq 0.5\rho_c$ και θερμοκρασίες στο εύρος $90 \div 450 \text{ K}$.

Στον Πιν. 2.2.4 παρουσιάζονται όλες οι μερικές παράγωγοι της $\alpha^r(\delta, \tau)$ που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του Πιν. 2.1.1.

$$\begin{aligned}
 \alpha^r &= \sum_{i=1}^{12} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=13}^{37} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}} + \sum_{i=38}^{41} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \\
 \alpha_{\delta}^r &= \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^{12} n_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} + \sum_{i=13}^{37} n_i e^{-\delta^{c_i}} [\delta^{d_i-1} \tau^{t_i} (d_i - c_i \delta^{c_i})] \\
 &\quad + \sum_{i=38}^{41} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2 \eta_i (\delta - \varepsilon_i) \right] \\
 \alpha_{\delta\delta}^r &= \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^{12} n_i d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} + \sum_{i=13}^{37} n_i e^{-\delta^{c_i}} \{ \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} [(d_i - c_i \delta^{c_i})(d_i - 1 - c_i \delta^{c_i}) - c_i^2 \delta^{c_i}] \} \\
 &\quad + \sum_{i=38}^{41} n_i \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} [-2 \eta_i \delta^{d_i} + 4 \eta_i^2 \delta^{d_i} (\delta - \varepsilon_i)^2 - 4 d_i \eta_i \delta^{d_i-1} (\delta - \varepsilon_i) \\
 &\quad + d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2}] \\
 \alpha_{\tau}^r &= \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right]_{\delta} = \sum_{i=1}^{12} n_i t_i \delta^{d_i} \tau^{t_i-1} + \sum_{i=13}^{37} n_i t_i \delta^{d_i} \tau^{t_i-1} e^{-\delta^{c_i}} \\
 &\quad + \sum_{i=38}^{41} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{t_i}{\tau} - 2 \beta_i (\tau - \gamma_i) \right] \\
 \alpha_{\tau\tau}^r &= \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right]_{\delta} = \sum_{i=1}^{12} n_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} + \sum_{i=13}^{37} n_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} e^{-\delta^{c_i}} \\
 &\quad + \sum_{i=38}^{41} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\left(\frac{t_i}{\tau} - 2 \beta_i (\tau - \gamma_i) \right)^2 - \frac{t_i}{\tau^2} - 2 \beta_i \right] \\
 \alpha_{\delta\tau}^r &= \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right] = \sum_{i=1}^{12} n_i d_i t_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} + \sum_{i=13}^{37} n_i e^{-\delta^{c_i}} \delta^{d_i-1} t_i \tau^{t_i-1} (d_i - c_i \delta^{c_i}) \\
 &\quad + \sum_{i=38}^{41} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \left[\frac{d_i}{\delta} - 2 \eta_i (\delta - \varepsilon_i) \right] \left[\frac{t_i}{\tau} - 2 \beta_i (\tau - \gamma_i) \right]
 \end{aligned}$$

Πίνακας 2.2.5: Η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz α^r και οι μερικές παράγωγοί της.

2.3 Η εξίσωση Roth-Baehr για το HFC-134a

Το 1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο (HFC-134a) είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον ψυκτικό μέσο που αντικατέστησε το, καταστροφικό για το όζον της ατμόσφαιρας, διχλωροδιφθορομεθάνιο (CFC-12) σε μεγάλη γκάμα εφαρμογών, ιδιαίτερος στον κλιματισμό των αυτοκινήτων και στην οικιακή ψύξη. Προκύπτει, επομένως, εύλογα η ανάγκη για ακριβή γνώση της συμπεριφοράς του μέσου, για το βέλτιστο σχεδιασμό των ψυκτικών του κύκλων.

Η μελέτη των Roth-Baehr παρήγαγε μια εξίσωση η οποία έχει καθιερωθεί σαν διεθνές πρότυπο για τις ιδιότητες του HFC-134a (Annex 18, Maastricht, The Netherlands, 1993). Η εξίσωση περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τις ιδιότητες του εν λόγω ψυκτικού μέσου για θερμοκρασίες στο εύρος 170 ÷ 455K και για πιέσεις έως και 70 MPa.

Η θερμοκρασία στο τριπλό σημείο καθορίστηκε σύμφωνα με τη μελέτη του Magee²²: Οι τιμές της πίεσης και της πυκνότητας κορεσμένου υγρού στο ίδιο σημείο δεν είχαν καθοριστεί, και υπολογίζονται από την παρούσα εξίσωση. Για τον καθορισμό του κρίσιμου σημείου, συνυπολογίστηκαν οι προτεινόμενες τιμές από διαφορετικές δημοσιεύσεις και προέκυψαν οι τιμές των εξ. 2.3.4 – 2.3.5.

$$T_t = (169.85 \pm 0.01) K \quad (\text{εξ. 2.3.1})$$

$$p_t = 391 Pa \quad (\text{εξ. 2.3.2})$$

$$\rho'_t = 1591.1 kg/m^3 \quad (\text{εξ. 2.3.3})$$

$$T_c = 374.18 K \quad (\text{εξ. 2.3.4})$$

$$\rho_c = 508 kg/m^3 \quad (\text{εξ. 2.3.5})$$

Για τον καθορισμό της τάσης ατμών p_s και των πυκνοτήτων κορεσμένου υγρού ρ' και ατμού ρ'' διατυπώθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις, με εφαρμογή της μεθόδου που διατύπωσε ο Wagner^{xix} ($\theta = 1 - T_{RS}$).

$$\ln p_{RS} = (T_{RS})^{-1} (l_1 \theta + l_2 \theta^{1.5} + l_3 \theta^2 + l_4 \theta^4) \quad (\text{εξ. 2.3.6})$$

$$\rho' = m_1 + m_2 \theta^{1/3} + m_3 \theta^{2/3} + m_4 \theta^{10/3} \quad (\text{εξ. 2.3.7})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = n_1 \theta^{\frac{1}{3}} + n_2 \theta^{\frac{2}{3}} + n_3 \theta^{\frac{1}{2}} + n_4 \theta^{\frac{9}{4}} + n_5 \theta^{\frac{11}{2}} \quad (\text{εξ. 2.3.8})$$

HFC-134a	l	m	n
1	-7,686556	518,20	-2,837294
2	2,311791	884,13	-7,875988
3	-2,039554	485,84	4,478586
4	-3,583758	193,28	-14,140125
5	-	-	-52,361297

Πίνακας 2.3.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.3.6 – 2.3.8.

Στο παράρτημα 1 παρατίθενται σε πινακοποιημένη μορφή οι δημοσιεύσεις πειραματικών δεδομένων κάθε ιδιότητας που χρησιμοποιήθηκαν στην υπόψη μελέτη. Περαιτέρω ανάλυση της επεξεργασίας των δεδομένων θα υπερέβαινε τους στόχους της παρούσας εργασίας. Αξίζει, ωστόσο να γίνει αναφορά στον έλεγχο συνοχής των διαφόρων ιδιοτήτων (consistency tests), που διεξήχθη πριν τη διατύπωση της νέας καταστατικής εξίσωσης.

Ο έλεγχος αυτός αποσκοπούσε στον εντοπισμό του καλύτερου συνδυασμού θερμικών [π.χ p, V, T] και θερμιδικών ιδιοτήτων [π.χ w, c_p, μ], βάσει των νόμων της Θερμοδυναμικής, για να χρησιμοποιηθούν στη διαμόρφωση της νέας εξίσωσης. Το τέστ βασίζεται στις ακόλουθες θερμοδυναμικές εξισώσεις, οι οποίες συνδέουν ορισμένες θερμιδικές ιδιότητες με τη γενική διατύπωση καταστατικής εξίσωσης $p = p(V, T)$.

$$w = V \sqrt{\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (\text{εξ.2.3.9})$$

$$c_p = c_v - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} \quad (\text{εξ.2.3.10})$$

$$\mu = \frac{V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 - c_v \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (\text{εξ.2.3.11})$$

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω εξισώσεις, κάθε τιμή ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο μπορεί να μετατραπεί σε κάθε άλλη θερμιδική ιδιότητα, εφόσον είναι γνωστή η καταστατική εξίσωση $p = p(V, T)$, και αντίστροφα. Ο μετασχηματισμός αυτός θα έχει την επιθυμητή ακρίβεια εφόσον η καταστατική εξίσωση δίνει αποτελέσματα σε συνοχή με τις θερμιδικές ιδιότητες. Επομένως, η συνοχή μεταξύ των πειραματικών δεδομένων των διαφόρων ιδιοτήτων μπορεί να ελεγχθεί μετατρέποντας τις μετρήσεις θερμιδικών μεγεθών σε εξισώσεις των p, V, T και συγκρίνοντας τα αποτελέσματά τους με τα πειραματικά δεδομένα των αντίστοιχων μεγεθών.

Για τις ανάγκες του ελέγχου συνοχής των δεδομένων, διατυπώθηκαν δύο καταστατικές εξισώσεις, εκ των οποίων η πρώτη βασίστηκε στα πειραματικά δεδομένα των Tillner-Roth και Baehr²³ και δεύτερη στα δεδομένα του Hou²⁴ και συνεργατών του, για θερμοκρασίες στο εύρος $243 \div 413 \text{ K}$ και πυκνότητες μεγαλύτερες από 750 kg/m^3 .

$$\frac{p}{p_0} = \delta^3 (g_1 \tau^{-1} + g_2 \delta^3 + g_3 + g_4 \tau^4 \delta^3) + g_5 \tau \delta^6 e^{-\delta} + \delta^3 e^{-\delta^2} (g_6 \tau^5 \delta + g_7 \tau^{-1} + g_8 \tau \delta^3 + g_9 \tau^4 \delta + g_{10} \tau^{-1} \delta) \quad (\text{εξ.2.3.12})$$

όπου $\delta = \rho/\rho_c = \rho_R$, $\tau = T_c/T = T_R^{-1}$ και $p_0 = 1 \text{ MPa}$. Η δομή των δύο εξισώσεων είναι κοινή. Στον Πιν 2.3.2 παρουσιάζονται οι διαφορετικοί συντελεστές τους.

Από δεδομένα Tillner-Roth και Baehr				Από δεδομένα Hou et al.			
i	g_i	i	g_i	i	g_i	i	g_i
1	14.4523550	6	52.2926435	1	14.4937330	6	62.3707965
2	0.491185102	7	22.22226808	2	0.505043520	7	25.29622142
3	-13.9840437	8	3.986022479	3	-13.9754460	8	4.745207617
4	5.07020933 10^{-4}	9	-66.2525696	4	5.84703389 10^{-4}	9	-78.4183305
5	-2.7877891524	10	-1.58754782	5	-2.9525905643	10	-2.95713405

Πίνακας 2.3.2: Οι συντελεστές της εξ. 2.3.12.

Επιλέχθηκε η μετατροπή όλων των υπολοίπων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων σε τιμές ταχύτητας του ήχου, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στη διαδικασία η συσχέτιση $w = w(p, T)$ που έχει προταθεί από τους Guedes-Zollweg²⁵ για το συγκεκριμένο εύρος τιμών. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των εξ. 2.3.12 σε συνδυασμό με τη συσχέτιση $w = w(p, T)$, με τα αποτελέσματα της μετατροπής των υπολοίπων μεγεθών σε τιμές ταχύτητας του ήχου (εξ. 2.3.9 – 2.3.11), οι δύο ερευνητές συμπέραναν ότι οι μετρήσεις πυκνότητας που δημοσίευσαν σε προγενέστερη μελέτη τους έχουν μεγαλύτερη συνοχή με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες από τις μετρήσεις του Hou.

Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 2.2, η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για τα ιδανικά αέρια μπορεί να διατυπωθεί ως:

$$A^o(\rho, T) = \left(\int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right) - RT - T \times \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0^o} \right) + s_0^o \right] \quad (\text{εξ. 2.3.13})$$

Επιλέχθηκαν οι τιμές αναφοράς $s_0^o = 1 \text{ kJ}/(\text{kgK})$ και $h_0^o = 200 \text{ kJ}/\text{kg}$, για $T_0 = 273.15 \text{ K}$. Για τον υπολογισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\frac{c_p^o}{R} = c_1^o + c_2^o \tau^{-1/2} + c_3^o \tau^{-3/4} \quad (\text{εξ. 2.3.14})$$

Οι συντελεστές της εξ. 2.3.14 υπολογίστηκαν σε μια πρώτη προσέγγιση από ανάλυση των αποτελεσμάτων των μελετών των Goodwin-Moldover²⁶ και Gurtner-Ernst²⁷, για το εύρος θερμοκρασιών $230 \div 420 \text{ K}$. Σε μετέπειτα ανάλυση, οι τιμές των συντελεστών βελτιώθηκαν με την προσαρμογή της εξ. 2.3.14, σε συνδυασμό με την ελεύθερη ενέργεια a^r σε μετρήσεις θερμοδυναμικών μεγεθών. Με τον τρόπο αυτό η εφαρμογή της εξ. 2.3.14 επεκτείνεται στο μεγαλύτερο εύρος $172 \div 473 \text{ K}$, δεδομένου ότι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πραγματικών ρευστών συσχετίζονται με την ειδική θερμοχωρητικότητα c_p^o των τελείων αερίων. Οι τελικές τιμές των συντελεστών της εξ. 2.3.14 είναι $c_1^o = -0.629789$, $c_2^o = 7.292937$ και $c_3^o = 5.154411$.

Από τις εξ. 2.3.13 – 14 λαμβάνεται, έπειτα από αδιαστατοποίηση

$$a^o(\delta, \tau) = \ln(\delta) + \alpha_1^o + \alpha_2^o \tau + \alpha_3^o \ln(\tau) + \alpha_4^o \tau^{-1/2} + \alpha_5^o \tau^{-3/4} \quad (\text{εξ. 2.3.15})$$

$$\alpha_1^o = -1.019535, \alpha_2^o = 9.047135, \alpha_3^o = -1.629789, \alpha_4^o = -9.723916, \alpha_5^o = -3.927170$$

Οι μερικές παράγωγοι της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του τελείου αερίου που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του Πιν. 2.1.1. παρουσιάζονται παρακάτω.

$$\alpha_{\delta}^o = \left[\frac{\partial \alpha^o}{\partial \delta} \right]_{\tau} = \frac{1}{\delta} \quad (\text{εξ. 2.3.16})$$

$$\alpha_{\tau}^o = \left[\frac{\partial \alpha^o}{\partial \tau} \right]_{\delta} = \alpha_2^o + \alpha_3^o / \tau + \sum_{j=4}^8 \alpha_j^o t_j^o \tau^{t_j^o - 1} \quad (\text{εξ. 2.3.17})$$

$$\alpha_{\delta\tau}^o = \left[\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \delta \partial \tau} \right] = 0 \quad (\text{εξ. 2.3.18})$$

$$\alpha_{\delta\delta}^o = \left[\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \delta^2} \right]_{\tau} = -1/\delta^2 \quad (\text{εξ. 2.3.19})$$

$$\alpha_{\tau\tau}^o = \left[\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \tau^2} \right]_{\delta} = -\alpha_3^o / \tau^2 + \sum_{j=4}^8 \alpha_j^o t_j^o (t_j^o - 1) \tau^{t_j^o - 2} \quad (\text{εξ. 2.3.20})$$

Για την εξεύρεση της τελικής μορφής της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz a^r για το HFC-134a, εφαρμόστηκαν διαδοχικά δύο μέθοδοι βελτιστοποίησης. Κατ'αρχάς εφαρμόστηκε η μέθοδος που προτάθηκε από τον Wagner^{xix} για την επεξεργασία των ιδιοτήτων με γραμμικές κατανομές, όπως είναι οι p, ρ, T και η c_v . Για τη συγκεκριμένη μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε σαν είσοδος η παρακάτω αρχική μορφή.

$$a^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^{N_0} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{k=1}^5 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \right) \quad (\text{εξ. 2.3.21})$$

Όρος (Μετρητής)	Εκθέτες d_i	Εκθέτες t_i
$\tau^{t_i} \delta^{d_i} (N_0 = 210)$	1, 1.5, ... 7, 8	-0.5, 0, 0.5, ... 4, 5, 6, 7, 8, 10
$e^{-\delta} \tau^{t_i} \delta^{d_i} (N_1 = 353)$	1, 1.5, ... 7	-0.5, 1, ... 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15
$e^{-\delta^k} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} (N_2 = 443)$	1, 2, ... 6	2, 2.5, ... 8, 9, 10
$e^{-\delta^k} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} (N_3 = 520)$	3, 3.5, ... 6	5, 7.5, ... 27.5, 30
$e^{-\delta^k} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} (N_4 = 565)$	3, 4, 5, 6, 8	1, 5, 10, ... 40
$e^{-\delta^k} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} (N_5 = 615)$	3, 4, 5, 6, 8	1, 5, 10, ... 45

Πίνακας 2.3.4: Οι μετρητές και οι εκθέτες της εξ. 2.3.21.

Συγκρίνοντας τις εξ. 2.3.21 και εξ. 2.2.23 της προηγούμενης ενότητας, παρατηρείται η απουσία των διδιάστατων όρων, που χρησιμοποιήθηκαν από πολλούς ερευνητές για τη βελτίωση της ακρίβειας της τελικής εξίσωσης στην εγγύς περιοχή του κρίσιμου σημείου. Η επιλογή αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι δεν

υπάρχει ικανό πλήθος πειραματικών δεδομένων για το HFC-134a στην περιοχή αυτή, ώστε να δικαιολογείται μια τέτοια διερεύνηση.

Αφού προσδιορίστηκε η αρχική μορφή της εξίσωσης α^r , ακολούθησε μη γραμμική βελτιστοποίηση (nonlinear optimization) της εξίσωσης, με τη μέθοδο Gauss-Newton, όπως περιγράφεται στη σχετική δημοσίευση των Dennis-Gay-Walsh²⁸, προκειμένου να συμπεριληφθούν στη μελέτη ιδιότητες με μη γραμμικές κατανομές δεδομένων, όπως είναι η ταχύτητα του ήχου και η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση. Προκειμένου να επιτευχθεί η σωστή συμπεριφορά της τελικής εξίσωσης στην περιοχή του κρίσιμου σημείου, απουσία ικανοποιητικού πλήθους δεδομένων, τέθηκαν, κατά τη διαδικασία της μη γραμμικής βελτιστοποίησης, ο επιπλέον περιορισμός

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \geq 0 \quad (\text{εξ. 2.3.22})$$

από όπου προκύπτει

$$R_i = \frac{\partial p}{\partial \rho} - \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)^2} \quad (\text{εξ. 2.3.23})$$

Η τελική εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (residual part) που προέκυψε από την παραπάνω διαδικασία είναι:

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^8 a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta} \sum_{i=9}^{11} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta^2} \sum_{i=12}^{17} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta^3} \sum_{i=18}^{20} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta^4} a_{21} \delta^{d_{21}} \tau^{t_{21}} \quad (\text{εξ. 2.3.24})$$

Οι συντελεστές και οι εκθέτες της εξ. 2.3.24, που υπολογίστηκαν με επαναληπτική διαδικασία μη γραμμικής παρεμβολής (nonlinear regression analysis), παρουσιάζονται στον Πιν. 2.3.4.

i	a_i	t_i	d_i	i	a_i	t_i	d_i
1	0.05586817	-0.5	2	12	0.0001017263	1	4
2	0.49822301	0	1	13	-0.5184567	5	1
3	0.02458698	0	3	14	-0.08692288	5	4
4	0.0008570145	0	6	15	0.2057144	6	1
5	0.0004788584	1.5	6	16	-0.0050004572	10	2
6	-1.800808	1.5	1	17	0.0004603262	10	4
7	0.26716411	2	1	18	-0.0034978359	10	1
8	-0.04781652	2	2	19	0.0069950381	18	5
9	0.01423987	1	5	20	-0.01452184	22	3
10	0.33240619	3	2	21	-0.0001285458	50	10
11	-0.0074859071	5	2				

Πίνακας 2.3.4: Οι συντελεστές και εκθέτες της εξ. 2.3.24.

Συνοπτικά, οι εκτιμώμενες τυπικές αποκλίσεις στο εύρος εφαρμογής της εξίσωσης είναι $\pm 0.05\%$ για την πυκνότητα, $\pm 0.02\%$ για την τάση ατμών και $\pm 0.5\%$, 1% για την ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο και σταθερή πίεση, αντίστοιχα.

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^{N_0} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta} \sum_{i=9}^{11} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta^2} \sum_{i=12}^{17} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta^3} \sum_{i=18}^{20} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + e^{-\delta^4} a_{21} \delta^{d_{21}} \tau^{t_{21}}$$

$$\alpha_{\delta}^r = \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^8 a_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} + \sum_{k=1}^4 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i [\delta^{d_i-1} \tau^{t_i} (d_i - k \delta^k)] \right)$$

$$\alpha_{\delta\delta}^r = \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^{N_0} a_i d_i (d_i - 1) \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} + \sum_{k=1}^4 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i \delta^{d_i-2} \tau^{t_i} [d_i^2 - d_i - k \delta^k (2d_i + k - 1 + k \delta^k)] \right)$$

$$\alpha_{\tau}^r = \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right]_{\delta} = \sum_{i=1}^{N_0} a_i t_i \delta^{d_i} \tau^{t_i-1} + \sum_{k=1}^4 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i t_i \delta^{d_i} \tau^{t_i-1} \right)$$

$$\alpha_{\tau\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right]_{\delta} = \sum_{i=1}^{N_0} a_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} + \sum_{k=1}^4 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i t_i (t_i - 1) \delta^{d_i} \tau^{t_i-2} \right)$$

$$\alpha_{\delta\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right] = \sum_{i=1}^{N_0} a_i d_i t_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} + \sum_{k=1}^4 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i t_i (d_i - k \delta^k) \delta^{d_i-1} \tau^{t_i-1} \right)$$

$$N_0 = 8, N_1 = 11, N_2 = 17, N_3 = 20, N_4 = 21$$

Πίνακας 2.3.5: Η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz α^r και οι μερικές παράγωγοί της.

2.4 Η εξίσωση Lemmon-Jacobsen για το HFC-143a

Το 1,1,1-τριφθοροαιθάνιο (HFC-143a) είναι ένα διαδεδομένο ψυκτικό μέσο το οποίο χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών, αυτούσιο ή σε μίγματα. Αντικατέστησε το επιβλαβές για το όζον της ατμόσφαιρας χλωροδιφθοροαιθάνιο (HCFC-22), του οποίου η παραγωγή και χρήση έχει περιοριστεί από διεθνή πρωτόκολλα. Είναι αυτονόητη η ανάγκη ακριβούς γνώσης της συμπεριφοράς του μέσου, για το βέλτιστο σχεδιασμό ψυκτικών κύκλων στους οποίους συμμετέχει.

Η εξίσωση Lemmon-Jacobsen, μαζί με την εξίσωση Li-Roth-Sato-Watanabe²⁹, έχει καθιερωθεί σαν διεθνές πρότυπο για τις ιδιότητες του HFC-143a (Annex 18, Trondheim, Norway, 1998). Η εξίσωση περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τις ιδιότητες του εν λόγω ψυκτικού μέσου για θερμοκρασίες στο εύρος $161.34 (T_R) \div 450\text{K}$ και για πιέσεις έως και 50 MPa .

Η κρίσιμη τιμή της θερμοκρασίας για το HFC-143a υπολογίστηκε με την προσαρμογή της εξ. 2.4.1 στα δεδομένα του Aoyama³⁰ και των Higashi-Ikeda³¹ για θερμοκρασίες πάνω από 333K .

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} - 1 = N_1 \left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right) \pm N_2 \left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right)^\beta \quad (\text{εξ. 2.4.1})$$

$$T_c = (345.876 \pm 0.015) \text{ K} \quad (\text{εξ. 2.4.2})$$

$$\rho_{mc} = 5.12845 \text{ mol/dm}^3 \quad (\text{εξ. 2.4.3})$$

$$p_c = (3.761 \pm 0.004) \text{ MPa} \quad (\text{εξ. 2.4.4})$$

Η θερμοκρασία στο τριπλό σημείο καθορίστηκε σύμφωνα με τη μελέτη του Magee³².

$$T_t = (161.34 \pm 0.03) \text{ K} \quad (\text{εξ. 2.4.5})$$

Η πίεση στο τριπλό σημείο καθορίστηκε σύμφωνα με τη μελέτη των Duarte-Garza και Magee³³.

$$p_t = 1.077 \text{ kPa} \quad (\text{εξ. 2.4.6})$$

Για τον καθορισμό της τάσης ατμών p_s και των πυκνοτήτων κορεσμένου υγρού ρ' και ατμού ρ'' διατυπώθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις, όπου $\theta = 1 - T_{RS}$.

$$\ln p_{RS} = (T_{RS})^{-1} (l_1 \theta + l_2 \theta^{1.5} + l_3 \theta^2 + l_4 \theta^{3.5} + l_5 \theta^{5.5}) \quad (\text{εξ. 2.4.7})$$

$$\frac{\rho'}{\rho_c} = m_1 + m_2 \theta^{1/3} + m_3 \theta^{2/3} + m_4 \theta^{8/3} \quad (\text{εξ. 2.4.8})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = n_1 \theta^{0.39} + n_2 \theta^{4/3} + n_3 \theta^{11/3} + n_4 \theta^{23/3} \quad (\text{εξ. 2.4.9})$$

HFC-143a	l	m	n
1	-7,3526	1	-3,072
2	1,9162	1,7950	-8,061
3	-1,2203	0,8709	-23,740
4	-2,0532	0,3116	-61,370
5	-1,7354	-	-

Πίνακας 2.4.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.4.7 – 2.4.9.

Όπως έχει αναλυθεί, η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για τα ιδανικά αέρια μπορεί να διατυπωθεί ως:

$$A^o(\rho, T) = \left(\int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right) - RT - T \times \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0^o} \right) + s_0^o \right] \quad (\text{εξ. 2.4.10})$$

Επιλέχθηκαν οι τιμές αναφοράς $s_0^o = 1 \text{kJ}/(\text{kgK})$ και $h_0^o = 200 \text{kJ}/\text{kg}$, για $T_0 = 273.15 \text{K}$. Για τον υπολογισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας, αναπτύχθηκε από τα αποτελέσματα της μελέτης των Yokozeki-Sato-Watanabe³⁴ η σχέση

$$\frac{c_p^o}{R} = 1.0578 T^{0.33} + 4.4402 \frac{u_1^2 e^{u_1}}{[e^{u_1} - 1]^2} + 3.7515 \frac{u_2^2 e^{u_2}}{[e^{u_2} - 1]^2} \quad (\text{εξ. 2.4.11})$$

όπου $u_1 = 1791 \text{K}/T$, $u_2 = 823 \text{K}/T$. Έπειτα από αδιαστατοποίηση προκύπτει η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για το τέλειο αέριο ως:

$$\alpha^o(\delta, \tau) = \ln(\delta) - \ln(\tau) + \alpha_1^o + \alpha_2^o \tau + \alpha_3^o \tau^{-0.33} + \alpha_4^o \ln[1 - e^{-\alpha_5^o \tau}] + \alpha_6^o \ln[1 - e^{-\alpha_7^o \tau}] \quad (\text{εξ. 2.4.12})$$

$\alpha_1^o = 5.903087$	$\alpha_3^o = -16.59105$	$\alpha_5^o = 5.1784408$	$\alpha_7^o = 2.3795962$
$\alpha_2^o = 7.307253$	$\alpha_4^o = 4.4402000$	$\alpha_6^o = 3.7515000$	-

Πίνακας 2.4.2: Οι συντελεστές και οι εκθέτες της εξ. 2.4.12.

Οι μερικές παράγωγοι της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του τελείου αερίου που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του Πιν. 2.1.1. παρουσιάζονται κάτωθι.

$$\alpha_\tau^o = \left[\frac{\partial \alpha^o}{\partial \tau} \right]_\delta = -\frac{1}{\tau} + \alpha_2^o - 0.33 \alpha_3^o \tau^{-1.33} + \alpha_4^o \alpha_5^o \left[\frac{1}{e^{\alpha_5^o \tau} - 1} \right] + \alpha_6^o \alpha_7^o \left[\frac{1}{e^{\alpha_7^o \tau} - 1} \right] \quad (\text{εξ. 2.4.13})$$

$$\alpha_{\tau\tau}^o = \left[\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \tau^2} \right]_\delta = \tau^{-2} + 0.33 (1.33) \alpha_3^o \tau^{-2.33} - \alpha_4^o \alpha_5^o \frac{e^{\alpha_5^o \tau}}{[e^{\alpha_5^o \tau} - 1]^2} - \alpha_6^o \alpha_7^o \frac{e^{\alpha_7^o \tau}}{[e^{\alpha_7^o \tau} - 1]^2} \quad (\text{εξ. 2.4.14})$$

Στο παράρτημα 1 παρατίθενται σε πινακοποιημένη μορφή οι δημοσιεύσεις πειραματικών δεδομένων κάθε ιδιότητας που χρησιμοποιήθηκαν στην υπόψη μελέτη. Σε συνδυασμό με τις εκτιμώμενες τυπικές αποκλίσεις της εξίσωσης, μπορούν να βγούν συμπεράσματα για την ακρίβεια της εξίσωσης στο λειτουργικό της εύρος.

Για τη διαμόρφωση της τελικής μορφής της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz a^r για το HFC-143a, εφαρμόστηκαν διαδοχικά δύο μέθοδοι βελτιστοποίησης. Αρχικά, αναπτύχθηκαν προπαρασκευαστικές εξισώσεις με τη χρήση μεθόδων γραμμικής παρεμβολής για την επεξεργασία των ιδιοτήτων με γραμμικές κατανομές, όπως είναι οι p, ρ, T και η c_p , καθώς και της ταχύτητας του ήχου, έπειτα από γραμμικοποίηση (Wagner^{xix}).

Αφού προσδιορίστηκε η αρχική μορφή της εξίσωσης a^r , ακολούθησε μη γραμμική βελτιστοποίηση (nonlinear optimization) της εξίσωσης, προκειμένου να συμπεριληφθούν στη μελέτη ιδιότητες με μη γραμμικές κατανομές δεδομένων, όπως είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση. Για τη βελτίωση της συμπεριφοράς της τελικής εξίσωσης λήφθηκαν δύο επιπλέον περιορισμοί. Η εξίσωση διαμορφώθηκε ώστε η πρώτη και δεύτερη μερική παράγωγος της πίεσης ως προς την πυκνότητα να προσεγγίζουν το μηδέν στην περιοχή του κρίσιμου σημείου, και οι εκθέτες της πυκνότητας στην τελική εξίσωση πρέπει να είναι ακέραιοι αριθμοί, ώστε οι παράγωγοι της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz να μηδενίζονται στο όριο του τελείου αερίου.

Η τελική εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz a^r είναι:

$$a^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^5 N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k} + \sum_{k=6}^{17} N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k} e^{-l_k} \quad (\text{εξ. 2.4.15})$$

k	N_k	i_k	j_k	l_k	k	N_k	i_k	j_k	l_k
1	7.7736443	1	0.67	-	10	-0.04279387	1	7.2	2
2	-8.70185	1	0.833	-	11	0.36221685	2	5.9	2
3	-0.27779799	1	1.7	-	12	-0.25671899	2	7.65	2
4	0.1460922	2	1.82	-	13	-0.092326113	3	7.5	2
5	0.0089581616	5	0.35	-	14	0.083774837	4	7.45	2
6	-0.20552116	1	3.9	1	15	0.017128445	2	15.5	3
7	0.10653258	3	0.95	1	16	-0.01725611	3	22	3
8	0.023270816	5	0	1	17	0.0049080492	5	19	3
9	-0.013247542	7	1.19	1					

Πίνακας 2.4.3: Οι συντελεστές και οι εκθέτες της εξ. 2.4.15.

Η εξίσωση Lemmon-Jacobsen για το HFC-143a περιγράφει τις ιδιότητες p, ρ, T με εκτιμώμενη τυπική απόκλιση της πυκνότητας $\pm 0.1\%$ για θερμοκρασίες στο εύρος $161.34 (T_R) \div 450K$ και για πιέσεις έως και $50 MPa$. Στην αέρια κατάσταση και στην υπερκρίσιμη περιοχή, τα δεδομένα της ταχύτητας του ήχου περιγράφονται με απόκλιση $\pm 0.02\%$ για πιέσεις κάτω του $1 MPa$. Η εκτιμώμενη τυπική απόκλιση των ειδικών θερμοχωρητικοτήτων είναι $\pm 0.5\%$, όπως και η τυπική απόκλιση της ταχύτητας του ήχου για την υγρή φάση, σε $T > 250K$. Οι εκτιμώμενες τυπικές αποκλίσεις της τάσης ατμών και των πυκνοτήτων κορεσμού, όπως υπολογίζονται από το κριτήριο του Maxwell, είναι $\pm 0.1\%$, εκτός περιοχής

του κρίσιμου σημείου. Στην περιοχή του κρίσιμου σημείου, η τάση ατμών υπολογίζεται με τυπική απόκλιση $\pm 0.2\%$.

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^5 N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k} + \sum_{k=6}^{17} N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k} e^{-l_k}$$

$$\alpha_{\delta}^r = \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right]_{\tau} = \sum_{k=1}^5 i_k N_k \delta^{i_k-1} \tau^{j_k} + \sum_{k=6}^{17} N_k \delta^{i_k-1} \tau^{j_k} (i_k - l_k \delta^{l_k}) e^{-\delta^{l_k}}$$

$$\alpha_{\delta\delta}^r = \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right]_{\tau} = \sum_{k=1}^5 i_k (i_k - 1) N_k \delta^{i_k-2} \tau^{j_k} + \sum_{k=6}^{17} N_k \delta^{i_k-2} \tau^{j_k} [(i_k - l_k \delta^{l_k})(i_k - 1 - l_k \delta^{l_k}) - l_k^2 \delta^{l_k}] e^{-\delta^{l_k}}$$

$$\alpha_{\tau}^r = \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right]_{\delta} = \sum_{k=1}^5 j_k N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k-1} + \sum_{k=6}^{17} j_k N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k-1} e^{-\delta^{l_k}}$$

$$\alpha_{\tau\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right]_{\delta} = \sum_{k=1}^5 j_k (j_k - 1) N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k-2} + \sum_{k=6}^{17} j_k (j_k - 1) N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k-2} e^{-\delta^{l_k}}$$

$$\alpha_{\delta\tau}^r = \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right] = \sum_{k=1}^5 i_k j_k N_k \delta^{i_k-1} \tau^{j_k-1} + \sum_{k=6}^{17} j_k N_k \delta^{i_k-1} \tau^{j_k-1} e^{-\delta^{l_k}} (i_k - l_k \delta^{l_k})$$

Πίνακας 2.4.: Η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz α^r και οι μερικές παράγωγοί της.

2.5 Η εξίσωση Lemmon-Jacobsen για το HFC-125

Το πενταφθοροαιθάνιο (HFC-125) είναι ένα διαδεδομένο ψυκτικό μέσο το οποίο χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών, καθαρό ή σε μίγματα. Αντικαθιστά σταδιακά, μαζί με άλλα ψυκτικά μέσα, το επιβλαβές για το όζον της ατμόσφαιρας χλωροδιφθοροαιθάνιο (HCFC-22), του οποίου η παραγωγή και χρήση έχει περιοριστεί από διεθνή πρωτόκολλα. Η ακριβής γνώση της συμπεριφοράς του μέσου αυτό συμβάλλει εύλογα στη βελτίωση των ψυκτικών κύκλων στους οποίους συμμετέχει.

Οι Lemmon και Jacobsen διατύπωσαν μια καταστατική εξίσωση για το HFC-125, στη βάση των προηγούμενων, με ένα επιπλέον βασικό χαρακτηριστικό. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί με τη συγκεκριμένη εξίσωση μπορούν να επεκταθούν σε ακραίες τιμές θερμοκρασίας, πίεσης και πυκνότητας, με ικανοποιητικά αποτελέσματα, γεγονός που θα αναλυθεί παρακάτω. Η εξίσωση περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τις ιδιότητες του εν λόγω ψυκτικού μέσου για θερμοκρασίες στο εύρος $172.52(T_R) \div 400K$ και για πιέσεις έως και 60 MPa.

Η κρίσιμη τιμή της θερμοκρασίας για το HFC-125 υπολογίστηκε με την προσαρμογή της εξ.2.4.1 στα δεδομένα των Kuwabara³⁵ και Higashi³⁶ για θερμοκρασίες πάνω από 324K.

$$\frac{\rho_s}{\rho_c} - 1 = N_1 \left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right) \pm N_2 \left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right)^\beta \quad (\text{εξ.2.5.1})$$

$$T_c = 339.173 \text{ K} \quad (\text{εξ.2.5.2})$$

$$\rho_{mc} = 4.779 \text{ mol/dm}^3 \quad (\text{εξ.2.5.3})$$

$$p_c = 3.6177 \text{ MPa} \quad (\text{εξ.2.5.4})$$

$$N_1 = 0.98136 \quad (\text{εξ.2.5.5})$$

$$N_2 = 1.9125 \quad (\text{εξ.2.5.6})$$

Η θερμοκρασία στο τριπλό σημείο καθορίστηκε σύμφωνα με τη μελέτη των Lüddecke-Magee³⁷.

$$T_t = 172.52 \text{ K} \quad (\text{εξ.2.5.7})$$

Η πίεση στο τριπλό σημείο υπολογίζεται από τη νέα εξίσωση:

$$p_t = 2.914 \text{ kPa} \quad (\text{εξ.2.5.8})$$

Για τον καθορισμό της τάσης ατμών p_s και των πυκνοτήτων κορεσμένου υγρού ρ' και ατμού ρ'' διατυπώθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις ($\theta = 1 - T_{Rs}$):

$$\ln p_{RS} = (T_{RS})^{-1}(l_1\theta + l_2\theta^{1.5} + l_3\theta^{2.3} + l_4\theta^{4.6}) \quad (\text{εξ. 2.5.9})$$

$$\frac{\rho'}{\rho_c} = m_1 + m_2\theta^{1/3} + m_3\theta^{0.6} + m_4\theta^{2.9} \quad (\text{εξ. 2.5.10})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = n_1\theta^{0.38} + n_2\theta^{1.22} + n_3\theta^{3.3} + n_4\theta^{6.9} \quad (\text{εξ. 2.5.11})$$

HFC-125	l	m	n
1	-7,5295	1	-2,8403
2	1,9026	1,66840	-7,2738
3	-2,2966	0,88415	-21,8900
4	-3,4480	0,44383	-58,8250

Πίνακας 2.5.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.5.9 – 2.5.11.

Όπως έχει αναλυθεί, η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για τα ιδανικά αέρια μπορεί να διατυπωθεί ως:

$$A^o(\rho, T) = \left(\int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right) - RT - T \times \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0^o} \right) + s_0^o \right] \quad (\text{εξ. 2.5.12})$$

Επιλέχθηκαν οι τιμές αναφοράς $s_0^o = 236.1195 \text{ J}/(\text{mol K})$ και $h_0^o = 41266.39 \text{ J}/\text{mol}$, για $T_0 = 273.15$ και $p_0 = 0.001 \text{ MPa}$. Για τον υπολογισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας, αναπτύχθηκε από τα αποτελέσματα της μελέτης των Yokozeki-Sato-Watanabe^{xxxiii} η σχέση

$$\frac{c_p^o}{R} = 3.063 T^{0.1} + 2.303 \frac{u_1^2 e^{u_1}}{[e^{u_1} - 1]^2} + 5.086 \frac{u_2^2 e^{u_2}}{[e^{u_2} - 1]^2} + 7.3 \frac{u_3^2 e^{u_3}}{[e^{u_3} - 1]^2} \quad (\text{εξ. 2.5.13})$$

όπου $u_1 = 314K/T$, $u_2 = 756K/T$, $u_3 = 1707K/T$. Έπειτα από αδιαστατοποίηση προκύπτει η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για το τέλειο αέριο ως:

$$\alpha^o(\delta, \tau) = \ln(\delta) - \ln(\tau) + \alpha_1^o + \alpha_2^o\tau + \alpha_3^o\tau^{-0.1} + \alpha_4^o\ln[1 - e^{-b_4^o\tau}] + \alpha_5^o\ln[1 - e^{-b_5^o\tau}] + \alpha_6^o\ln[1 - e^{-b_6^o\tau}] \quad (\text{εξ. 2.5.14})$$

$\alpha_1^o = 37.26740$	$\alpha_4^o = 2.30300$	$b_4^o = 0.92578$
$\alpha_2^o = 8.884040$	$\alpha_5^o = 0.92578$	$b_5^o = 5.08600$
$\alpha_3^o = -49.8651$	$\alpha_6^o = 7.30000$	$b_6^o = 5.03283$

Πίνακας 2.5.2: Οι συντελεστές και εκθέτες της εξ. 2.5.14.

Οι μερικές παράγωγοι της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του τελείου αερίου που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του Πιν. 2.1.1. παρουσιάζονται παρακάτω.

$$\tau \alpha_{\tau}^o = \tau \left[\frac{\partial \alpha^o}{\partial \tau} \right]_{\delta} = -1 + \sum_{k=1}^3 t_k a_k \tau^{t_k} + \tau \sum_{k=4}^6 a_k b_k \left[\frac{1}{e^{b_k \tau} - 1} \right] \quad (\text{εξ. 2.5.15})$$

$$\tau^2 \alpha_{\tau\tau}^o = 1 + \sum_{k=1}^3 t_k (t_k - 1) a_k \tau^{t_k} - \tau^2 \sum_{k=4}^6 a_k b_k^2 \frac{e^{b_k \tau}}{[e^{b_k \tau} - 1]^2} \quad (\text{εξ. 2.5.16})$$

Στο παράρτημα 1 παρατίθενται σε πινακοποιημένη μορφή οι δημοσιεύσεις πειραματικών δεδομένων κάθε ιδιότητας που χρησιμοποιήθηκαν στην υπ'όψιν μελέτη. Σε συνδυασμό με τις εκτιμώμενες τυπικές αποκλίσεις της εξίσωσης, μπορούν να βγούν συμπεράσματα για την ακρίβεια της εξίσωσης στο λειτουργικό της εύρος.

Για τη διαμόρφωση της τελικής μορφής της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz a^r για το HFC-125, εφαρμόστηκαν διαδοχικά δύο μέθοδοι βελτιστοποίησης. Αρχικά, αναπτύχθηκαν προπαρασκευαστικές εξισώσεις με τη χρήση μεθόδων γραμμικής παρεμβολής για την επεξεργασία των ιδιοτήτων με γραμμικές κατανομές. Αφού προσδιορίστηκε μια προπαρασκευαστική μορφή της εξίσωσης a^r , ακολούθησε μη γραμμική προσαρμογή (nonlinear fitting) της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα, προκειμένου να συμπεριληφθούν στη μελέτη ιδιότητες με μη γραμμικές κατανομές δεδομένων. Το στοιχείο καινοτομίας, έναντι των εξισώσεων των προηγούμενων ενοτήτων, είναι η χρήση συντελεστών βαρύτητας στη διατύπωση του αθροίσματος τετραγώνων προς ελαχιστοποίηση, το οποίο εκφράζεται ως

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^J \chi_j^2 = \sum_{j=1}^J \sum_{m=1}^{M_j} [W_m F_m^2]_j \quad (\text{εξ. 2.5.17})$$

όπου W_m είναι ο συντελεστής βαρύτητας κάθε σημείου m (πλήθους M_j) των πειραματικών δεδομένων της j οστής ιδιότητας και

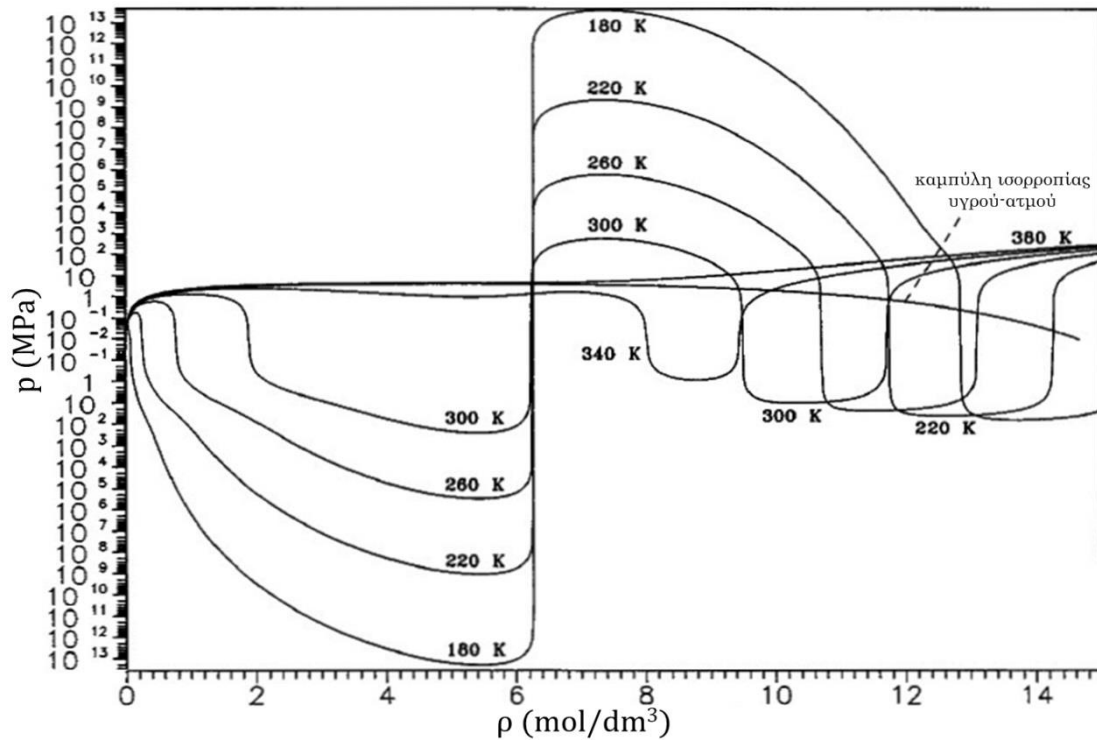
$$F_j = 1 - z_{calc}/z_{exp} \quad (\text{εξ. 2.5.18})$$

είναι η συνάρτηση των αποκλίσεων, όπου z_{exp} είναι η πειραματική τιμή της υπ'όψιν ιδιότητας z και z_{calc} είναι η τιμή που υπολογίζεται από την εξίσωση a^r . Ειδικά για την προσαρμογή της εξίσωσης στα δεδομένα p, ρ, T , χρησιμοποιήθηκε η εναλλακτική μορφή της εξ. 2.5.19, έναντι της εξ. 2.5.18, για τον περιορισμό του απαιτούμενου υπολογιστικού χρόνου.

$$F_{\rho} = \frac{p_{exp} - p_{calc}}{\rho_{exp}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (\text{εξ. 2.5.19})$$

Ο συντελεστής βαρύτητας W_m καθορίστηκε ανάλογα με την ιδιότητα και την περιοχή που αφορά καθώς και την τυπική απόκλιση του.

Η υπόψη μελέτη είχε ως επιπλέον στόχο η νέα καταστατική εξίσωση να παρουσιάζει λογική συμπεριφορά του μέσου ακόμη και για τιμές των p, ρ, T για τις οποίες δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα, σαν προέκταση των κατανομών των ιδιοτήτων στο εύρος για το οποίο υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Οι προγενέστερες πολυπαραμετρικές εξισώσεις της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz παρουσιάζουν απαράδεκτη συμπεριφορά για ακραίες τιμές p, ρ, T , γεγονός που τεκμηριώνεται με το σχολιασμό του ακόλουθου διαγράμματος αποτελεσμάτων προγενέστερης εξίσωσης για το HFC-134a.



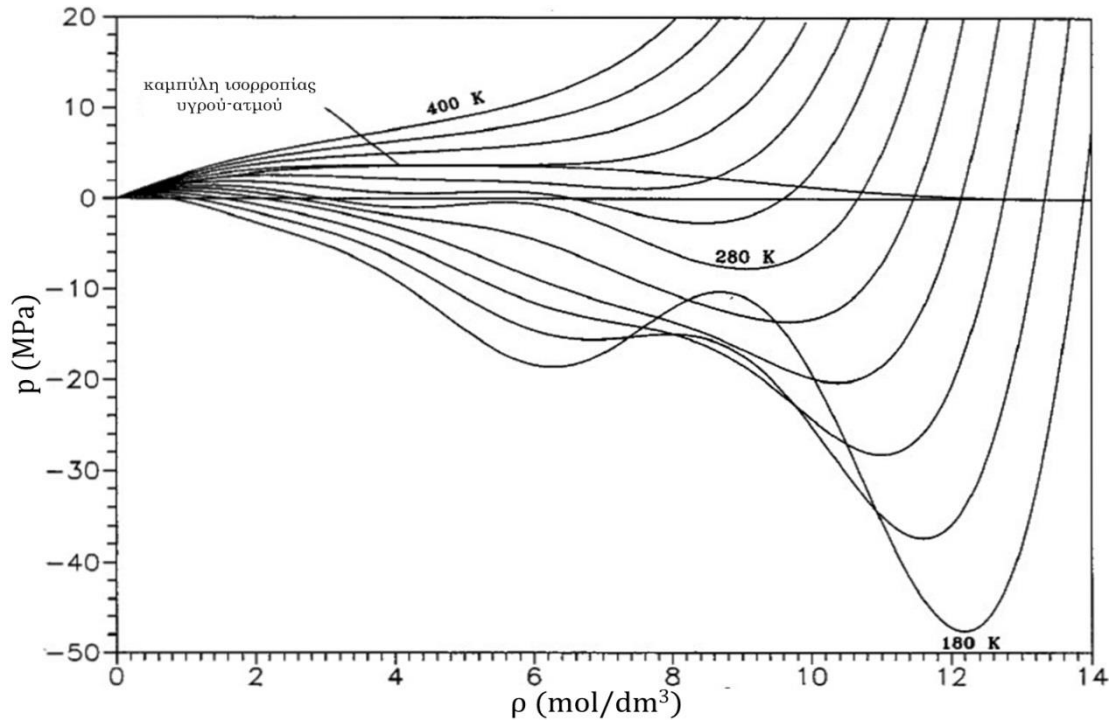
Σχήμα 2.5.1: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες σε διάγραμμα πίεσης-πυκνότητας του HFC-134aⁱ.

Στην ισομετρική καμπύλη για $T = 180\text{ K}$, η συγκεκριμένη εξίσωση φτάνει το πρώτο μέγιστο της σε πίεση 0.0406 MPa και πυκνότητα 0.0387 mol/dm^3 . Στη συνέχεια, η κλίση της αλλάζει και φτάνει, για $\rho = 5.44\text{ mol/dm}^3$ στην ελάχιστη τιμή πίεσης $-2.04 \cdot 10^{13}\text{ MPa}$. Έπειτα περνάει με μεγάλη κλίση στις θετικές τιμές, φτάνοντας στη μέγιστη τιμή $p = 4.21 \cdot 10^{13}\text{ MPa}$, για πυκνότητα ίση με 7.38 mol/dm^3 , για να επιστρέψει στις αρνητικές τιμές, φτάνοντας σε ένα τοπικό ελάχιστο με τιμές $(p, \rho) = (-65.2, 13.7)$.

Η συμπεριφορά της συγκεκριμένης εξίσωσης, η οποία στερείται συνοχής, και παρόμοιων προγενέστερων εξισώσεων μπορεί να ερμηνευθεί από τη χρήση όρων της μορφής τ^{t_i} . Καθώς η θερμοκρασία τείνει στους 0 K , ο όρος αυτός τείνει στο άπειρο για τιμές του $t_i > 1$, προκαλώντας την εκθετική αύξηση της πίεσης. Ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται ο συγκεκριμένος όρος είναι η βελτίωση της ακρίβειας των εξισώσεων αυτών στην περιοχή του κρίσιμου σημείου, όπου οι

ⁱ Eric W. Lemmon and Richard T. Jacobsen, "A New Functional Form and New Fitting Techniques for Equations of State with Application to Pentafluoroethane (HFC-125)," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34, no. 1 (2005): 69–108.

ιδιότητες μεταβάλλονται απότομα. Εισάγοντας τον όρο $\exp(-\tau^m)$, το φαινόμενο αυτό εξισορροπείται σημαντικά. Επιτρέπονται έτσι οι μεγάλες τιμές του t_i χωρίς να προκαλούνται μεγάλες διακυμάνσεις τις πυκνότητας στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η βελτίωση των αποτελεσμάτων της παρούσας εξίσωσης για θερμοκρασίες που προσεγγίζουν την T_r , έναντι του προηγούμενου παραδείγματος, γίνεται αντιληπτή παρατηρώντας το ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 2.5.2: Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες της εξίσωσης Lemmon-Jacobsen^j.

Η τελική εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz α^r είναι:

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^5 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{15} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} + \sum_{i=16}^{18} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}} \quad (\text{εξ. 2.5.20})$$

i	N_i	d_i	t_i	l_i	m_i	i	N_i	d_i	t_i	l_i	m_i
1	5.28076	1	0.669	-	-	10	0.8888268	3	3.47	1	-
2	-8.67658	1	1.05	-	-	11	-0.6234864	4	2.63	1	-
3	0.7501127	1	2.75	-	-	12	-0.04127263	5	3.45	1	-
4	0.7590023	2	0.956	-	-	13	-0.08455389	1	0.72	2	-
5	0.01451899	4	1	-	-	14	-0.1308752	5	4.23	2	-
6	4.777189	1	2	1	-	15	0.008344962	1	0.2	3	-
7	-3.330988	1	2.75	1	-	16	-1.532005	2	4.5	2	1.7
8	3.775673	2	2.38	1	-	17	-0.05883649	3	29	3	7
9	-2.290919	2	3.37	1	-	18	0.02296658	5	24	3	6

Πίνακας 2.5.3: Οι συντελεστές και εκθέτες της εξ. 2.5.20.

^j Eric W. Lemmon and Richard T. Jacobsen, "A New Functional Form and New Fitting Techniques for Equations of State with Application to Pentafluoroethane (HFC-125)," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34, no. 1 (2005): 69–108.

Η εξίσωση Lemmon-Jacobsen για το HFC-125 περιγράφει τις ιδιότητες p, ρ, T με εκτιμώμενη τυπική απόκλιση της πυκνότητας $\pm 0.1\%$ για θερμοκρασίες στο εύρος $172.52(T_R) \div 400K$ και για πιέσεις έως και $60 MPa$, εκτός περιοχής του κρίσιμου σημείου, όπου η τυπική απόκλιση της πίεσης ανέρχεται σε $\pm 0.2\%$. Στην περιοχή θερμοκρασιών $340 \div 400K$ και πιέσεων $4 \div 10 MPa$, όπως και για όλη την περιοχή όπου $T > 400K$, η τυπική απόκλιση της πυκνότητας αυξάνεται σε $\pm 0.5\%$. Για θερμοκρασίες κάτω από $330K$ και $30 MPa$, η τυπική απόκλιση της πυκνότητας μειώνεται έως και $\pm 0.04\%$. Στην αέρια κατάσταση και στην υπερκρίσιμη περιοχή, τα δεδομένα της ταχύτητας του ήχου περιγράφονται με απόκλιση $\pm 0.05\%$ για πιέσεις κάτω του $1 MPa$. Η εκτιμώμενη τυπική απόκλιση των ειδικών θερμοχωρητικοτήτων είναι $\pm 0.5\%$, όπως και η τυπική απόκλιση της ταχύτητας του ήχου για την υγρή φάση, σε $T > 250K$. Οι εκτιμώμενες τυπικές αποκλίσεις των πυκνοτήτων κορεσμού, όπως υπολογίζονται από το κριτήριο του Maxwell, είναι $\pm 0.1\%$, ενώ η τάση ατμών υπολογίζεται με τυπική απόκλιση $\pm 0.2\%$.

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^5 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{15} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} + \sum_{i=16}^{18} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}}$$

$$\delta \alpha_{\delta}^r = \delta \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^5 d_i N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{15} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} (d_i - l_i \delta^{l_i}) + \sum_{i=16}^{18} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}} (d_i - l_i \delta^{l_i})$$

$$\delta^2 \alpha_{\delta\delta}^r = \delta^2 \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right]_{\tau} = \sum_{i=1}^5 d_i (d_i - 1) N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{15} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} [(d_i - l_i \delta^{l_i})(d_i - 1 - l_i \delta^{l_i}) - l_i^2 \delta^{l_i}] + \sum_{i=16}^{18} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}} [(d_i - l_i \delta^{l_i})(d_i - 1 - l_i \delta^{l_i}) - l_i^2 \delta^{l_i}]$$

$$\tau \alpha_{\tau}^r = \tau \left[\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right]_{\delta} = \sum_{i=1}^5 t_i N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{15} t_i N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} + \sum_{i=16}^{18} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}} (t_i - m_i \tau^{m_i})$$

$$\tau^2 \alpha_{\tau\tau}^r = \tau^2 \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right]_{\delta} = \sum_{i=1}^5 t_i (t_i - 1) N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{15} t_i (t_i - 1) N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} + \sum_{i=16}^{18} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}} [(t_i - m_i \tau^{m_i})(t_i - 1 - m_i \tau^{m_i}) - m_i^2 \tau^{m_i}]$$

$$\tau \delta \alpha_{\delta\tau}^r = \tau \delta \left[\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right] = \sum_{i=1}^5 d_i t_i N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{15} t_i N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} (d_i - l_i \delta^{l_i}) + \sum_{i=16}^{18} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} e^{-\tau^{m_i}} (d_i - l_i \delta^{l_i})(t_i - m_i \tau^{m_i})$$

Πίνακας 2.5.4: Η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz α^r και οι μερικές παράγωγοί της.

Κεφάλαιο 3

Η καταστατική εξίσωση Wilsak-Thodos³⁸

3.1 Παρουσίαση της εξίσωσης

Οι R. A. Wilsak και George Thodos πρότειναν το 1985 μια καθαρά εμπειρική καταστατική εξίσωση για το αργόν βασισμένοι στα πειραματικά δεδομένα που υπήρχαν διαθέσιμα εκείνη την εποχή. Η εξίσωση αυτή έμεινε για πολλά χρόνια εκτός πεδίου επιστημονικού ενδιαφέροντος, έχει ωστόσο ορισμένα πολύ ελκυστικά χαρακτηριστικά. Η δομή της είναι πολύ απλή, καθώς συσχετίζει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες με τις τιμές τους στον κορεσμό, ενώ τα αποτελέσματα της είναι αξιοσημείωτα ακριβή, σε σχέση με την απλότητα της. Επιπλέον, όπως πρότειναν και διερεύνησαν σε πρωταρχικό στάδιο οι συγγραφείς, η συγκεκριμένη εξίσωση επιδέχεται γενίκευση σε άλλα μέσα πέραν του αργού.

Έπειτα από επεξεργασία μεγάλου πλήθους πειραματικών δεδομένων για το αργόν (4400 τιμές από 100 διαφορετικές πηγές), σε ένα μεγάλο εύρος τιμών που εκτείνεται από την αραιή αέρια φάση μέχρι την στερεοποίηση, διατυπώθηκε η ακόλουθη σχέση:

$$\pi = \alpha\tau + \beta \left[\psi + \frac{\tau}{\tau + 1} \right] \frac{\tau}{\tau + 1} \quad (\text{εξ. 3.1.1})$$

Τα μεγέθη $\pi = p_R - p_{RS}$ και $\tau = T_R - T_{RS}$ είναι σχέσεις της ανηγμένης πίεσης p_R και της ανηγμένης θερμοκρασίας T_R αντίστοιχα, όπου τα μεγέθη p_{RS} και T_{RS} αναφέρονται στην κατάσταση κορεσμού. Οι παράμετροι α , β και ψ είναι συναρτήσεις της πυκνότητας.

Η υπόψη καταστατική εξίσωση διατυπώθηκε για πυκνότητες έως και τρεισήμισι φορές την κρίσιμη, τα δε αποτελέσματα της στον υπολογισμό της πίεσης και της πυκνότητας, συγκρινόμενα με τα τότε διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, παρουσίαζαν μέση απόκλιση 0.97% και 0.48% αντίστοιχα.

Παρότι η εν λόγω εξίσωση αναπτύχθηκε με βάση πειραματικά δεδομένα για το αργόν, επιχειρήθηκε η επέκτασή της στο άζωτο, το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και την αμμωνία. Η επέκταση αυτή προϋπέθετε τη γνώση της συμπεριφοράς των μέσων αυτών σε συνθήκες κορεσμού, δεδομένα που αντλήθηκαν από την διαθέσιμη βιβλιογραφία. Η μέσες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα στον υπολογισμό της πυκνότητας ήταν 1.17% για το άζωτο, 0.50% για το μεθάνιο, 2.86% για το διοξείδιο του άνθρακα και 3.90% για την αμμωνία.

3.2 Σχέσεις ισορροπίας των φάσεων

Η δημοσίευση της καταστατικής εξίσωσης των Wilsak και Thodos για το αργόν βασίστηκε σε προηγούμενες σχετικές μελέτες των ίδιων και συνεργατών τους, όπως είναι η διατύπωση της καταστατικής εξίσωσης Costolnick-Thodos³⁹ για το αργόν και η μελέτη της ισορροπίας των φάσεων του αργού από τους Wilsak-Thodos⁴⁰. Στην τελευταία, διατυπώθηκαν τα όρια των φάσεων και για τις τρεις περιοχές ισορροπίας, με ανάλυση πειραματικών δεδομένων. Η μελέτη αυτή βασίστηκε, μεταξύ άλλων, στο γεγονός ότι στη διφασική περιοχή πρέπει να ικανοποιείται η εξίσωση του Clapeyron, σύμφωνα με την οποία

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V} \quad (\text{εξ. 3.2.1})$$

όπου με λ συμβολίστηκε η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης και με ΔV η αντίστοιχη μεταβολή του όγκου κατά τη μετάβαση σε άλλη φάση. Εάν είναι γνωστή η συσχέτιση των μεγεθών αυτών με τη θερμοκρασία, η τάση ατμών υπολογίζεται από την εξ. 3.2.1. Επίσης, εύκολα αποδεικνύεται ότι:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = 1 \quad (\text{εξ. 3.2.2})$$

Ο δείκτης s αναφέρεται στην ακολουθούμενη διαδρομή. Η διαδρομή της μεταβολής μπορεί να είναι οποιαδήποτε από τις τρεις καμπύλες ισορροπίας φάσεων. Με βάση τα παραπάνω, οι επιστήμονες προχώρησαν στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και στον προσδιορισμό αναλυτικών σχέσεων για τις περιοχές ισορροπίας.

Ισορροπία υγρού-ατμού

Για τον προσδιορισμό μίας αναλυτικής σχέσης της θερμοκρασίας με την τάση ατμών χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένη βιβλιογραφία (513 πειραματικές τιμές από 24 συγγραφείς), με δεδομένα για όλο το εύρος τιμών, από το τριπλό σημείο [$T_t = 83.81 \text{ K}, p_t = 68.89 \text{ kPa}$] μέχρι το κρίσιμο [$T_c = 150.69 \text{ K}, p_c = 4.86 \text{ MPa}$]. Οι πηγές αυτές αναλύθηκαν ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία τους, για να επιλεγούν τελικά 263 σημεία.

Η διαδικασία ανάπτυξης της εξίσωσης βασίστηκε στη γραμμικότητα της (ανηγμένης) τάσης ατμών p_{RS} , όταν διατυπώνεται στη μορφή $\ln p_{RS}$ ως προς $1/T_R$. Οποιαδήποτε δύο σημεία πάνω στην καμπύλη ισορροπίας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον καταρχήν προσδιορισμό μιας γραμμικής σχέσης, ωστόσο πρακτικότερη επιλογή αποτελούν το τριπλό και το κρίσιμο σημείο. Θεωρήθηκε ένα νέο σύστημα συντεταγμένων ως προς το κρίσιμο σημείο, για το οποίο η τεταγμένη παραμένει ως έχει p_{RS} και η τετμημένη γίνεται $1/T_R - 1$. Αν το σύστημα αυτό περιστραφεί κατά φ ως προς την αρχή του έως ότου ο άξονας των τετμημένων συμπίπτει με την ευθεία που ενώνει την αρχή των αξόνων με το τριπλό σημείο, τότε θα ισχύει:

$$\tan\varphi = \frac{\ln p_{Rt}}{1/T_{Rt} - 1} \quad (\text{εξ. 3.2.3})$$

Για το νέο σύστημα συντεταγμένων ισχύουν:

$$x = (\sin\varphi)\ln p_R + (\cos\varphi)(1/T_R - 1) \quad (\text{εξ. 3.2.4})$$

$$y = (\cos\varphi)\ln p_R - (\sin\varphi)(1/T_R - 1) \quad (\text{εξ. 3.2.5})$$

Έπειτα από την παραπάνω επεξεργασία, οι ερευνητές προσαρμόσαν μια αναλυτική συνάρτηση με πέντε παραμέτρους στα πειραματικά δεδομένα, η οποία πήρε την τελική μορφή:

$$\ln p_{Rs} = 4.6334 - \frac{4.5397}{T_R} - \frac{0.22715}{T_R^2} + 0.13114T_R^{5.7406} \quad (\text{εξ. 3.2.6})$$

Η εξίσωση αυτή δίνει αποτελέσματα με μέση απόκλιση 0.043% και μέγιστη απόκλιση 0.363% από τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη δημοσίευση.

Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας κορεσμένου υγρού χρησιμοποιήθηκε η σχέση της εξ. 3.2.7 που προτάθηκε από τον Rackett⁴¹.

$$\ln \rho_R = 1.24738(1 - T_R)^{0.291439} \quad (\text{εξ. 3.2.7})$$

Η παραπάνω σχέση προσαρμόστηκε σε όλο το εύρος μεταξύ τριπλού [$\rho_t = 1416.77 \text{ kg/m}^3$] και κρίσιμου σημείου [$\rho_c = 535.60 \text{ kg/m}^3$], με μέση απόκλιση 0.16%.

Ο προσδιορισμός της σχέσης της πυκνότητας κορεσμένου ατμού με τη θερμοκρασία δεν ήταν τόσο άμεσα εφικτός, λόγω της έλλειψης ικανού πλήθους πειραματικών δεδομένων. Μόλις 19 πειραματικές τιμές ήταν διαθέσιμες για επεξεργασία, από τις οποίες επελέγησαν σαν αξιόπιστες και ακριβείς οι 13. Σύμφωνα με τα δεδομένα αυτά, ο συντελεστής συμπίεστικότητας ($z = z_c p_R / \rho_R T_R$) διατυπώθηκε ως

$$z = 1 + (0.99769z_c - 1)T_R^4 \exp[-0.6161(1 - T_R)^{0.2809}] \quad (\text{εξ. 3.2.8})$$

όπου $z_c = 0.2933$. Επιλύοντας τη σχέση ορισμού του συντελεστή συμπίεστικότητας ως προς $\rho_R = z_c p_R / z T_R$ και χρησιμοποιώντας τις εξ. 3.2.6 και 3.2.8 υπολογίζεται η πυκνότητα κορεσμένου ατμού, με μέση απόκλιση 0.83% από τα πειραματικά δεδομένα.

Ισορροπία στερεού-ατμού

Για τον προσδιορισμό μίας αναλυτικής σχέσης για την κατάσταση ισορροπίας στερεού-ατμού, 506 πειραματικές τιμές. Οι τιμές αυτές αναλύθηκαν ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία τους, για να επιλεγούν τελικά 150 σημεία, για όλο το εύρος τιμών, από τη θερμοκρασία $T = 59K$ έως το τριπλό σημείο [$T_t = 83.81 K, p_t = 68.89 kPa$]. Η αναλυτική σχέση που προτάθηκε για την καμπύλη στερεοποίησης είναι:

$$\ln p_R = 5.427708 - \frac{5.095585}{T_R} - \frac{0.2486302}{T_R^2} + 1.084844T_R^{2.3142} \quad (\text{εξ. 3.2.9})$$

Η παραπάνω εξίσωση αποκλίνει, κατά μέσο όρο, 0.023% από τα 150 σημεία.

Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας κορεσμού στη στερεά κατάσταση, αναλύθηκαν 74 πειραματικές τιμές από 10 διαφορετικές πηγές και επελέγησαν, σαν πιο ακριβείς και αξιόπιστες, 57 από αυτές. Οι σχέση που προτάθηκε είναι:

$$\rho_R = 3.3467 - 0.83209T_R^{1.8376} \exp[-0.0024838/T_R^{0.26636}] \quad (\text{εξ. 3.2.10})$$

Η εξ. 3.2.10 αναπαράγει τα πειραματικά δεδομένα της πυκνότητας κορεσμένου στερεού με συνολική μέση απόκλιση 0.033% και προβλέπει την τιμή $\rho_R^0 = 3.347$ ($1771 kg/m^3$) στο απόλυτο μηδέν.

Ισορροπία στερεού-υγρού

Η διφασική περιοχή στερεού-υγρού ξεκινάει από το τριπλό σημείο και επεκτείνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στην περιοχή αυτή, οι τιμές κορεσμένου υγρού και κορεσμένου στερεού πλησιάζουν, αυξανόμενης της θερμοκρασίας, αλλά δεν συμπίπτουν ώστε να προσδιοριστεί κάποιο κρίσιμο σημείο. Για τον προσδιορισμό μιας αναλυτικής σχέσης για την ισορροπία στερεού-υγρού χρησιμοποιήθηκαν 225 πειραματικές τιμές, από 13 διαφορετικές πηγές. Από αυτές προτιμήθηκαν 180 τιμές, από 10 πηγές. Η σχέση της εξ. 3.2.11 περιγράφει την πίεση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας σαν παραμέτρους τα δεδομένα στο τριπλό σημείο.

$$p_R = p_{Rt}(1 + 4872.8 X)(1 + 0.28360 X) - 775.93 X^{1/2} \exp(-7.0152/T_R) \quad (\text{εξ. 3.2.11})$$

$$X = \frac{T}{T_t} - 1 \quad (\text{εξ. 3.2.12})$$

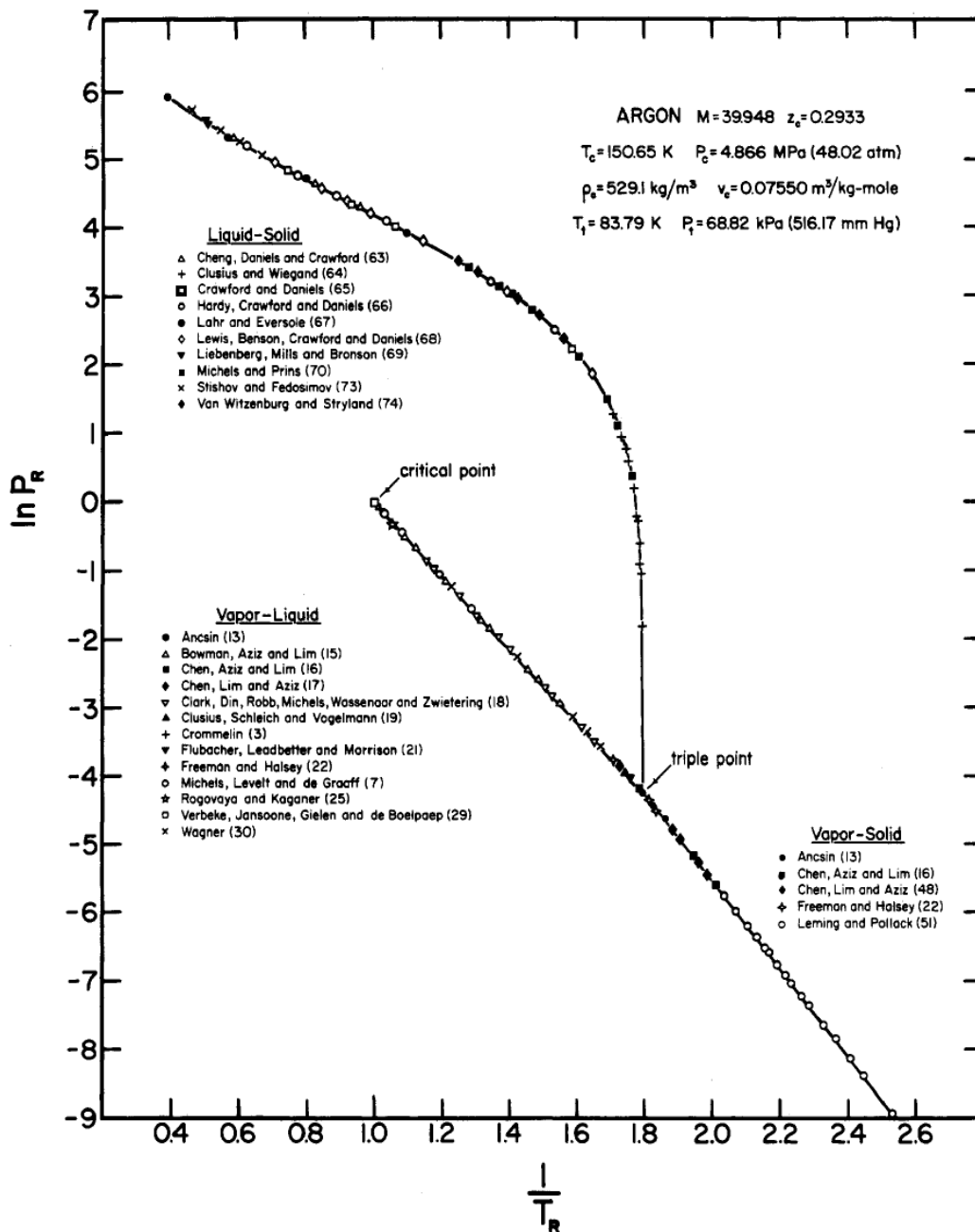
Η εξ. 3.2.11 θεωρείται έγκυρη για όλο το εύρος τιμών από το τριπλό σημείο μέχρι την τιμή $T_R = 2.4$ ($362 K$), που αντιστοιχεί στην τιμή πίεσης $p_R = 376$ ($1830 MPa$), και παρουσιάζει μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα 0.50%.

Οι σχέσεις της πυκνότητας κορεσμού στην υγρή και στερεή κατάσταση προέκυψαν από την ανάλυση 31 και 51 πειραματικές μετρήσεις, τις οποίες αναπαράγουν με μέση απόκλιση 0.19% και 0.23% αντιστοίχα. Η τελική τους μορφή παρουσιάζεται κάτωθι.

$$\rho_R^l = 3.0471 T_R^{1/4} + 17.884 T_R^4 \exp[-6.5492 T_R] \quad (\text{εξ. 3.2.13})$$

$$\rho_R^s = 3.2233 T_R^{1/4} + 4.7932 T_R \exp[-6.5492 T_R] \quad (\text{εξ. 3.2.14})$$

Οι παραπάνω εξισώσεις για τις περιοχές ισορροπίας των φάσεων διαμορφώθηκαν έτσι ώστε να δίνουν ίδια αποτελέσματα στο τριπλό σημείο, σημείο στο οποίο συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα ευρήματα της εν λόγω μελέτης. Εύκολα παρατηρεί κανείς τη γραμμικότητα της καμπύλης ισορροπίας υγρού-ατμού (vapor-liquid saturation curve).

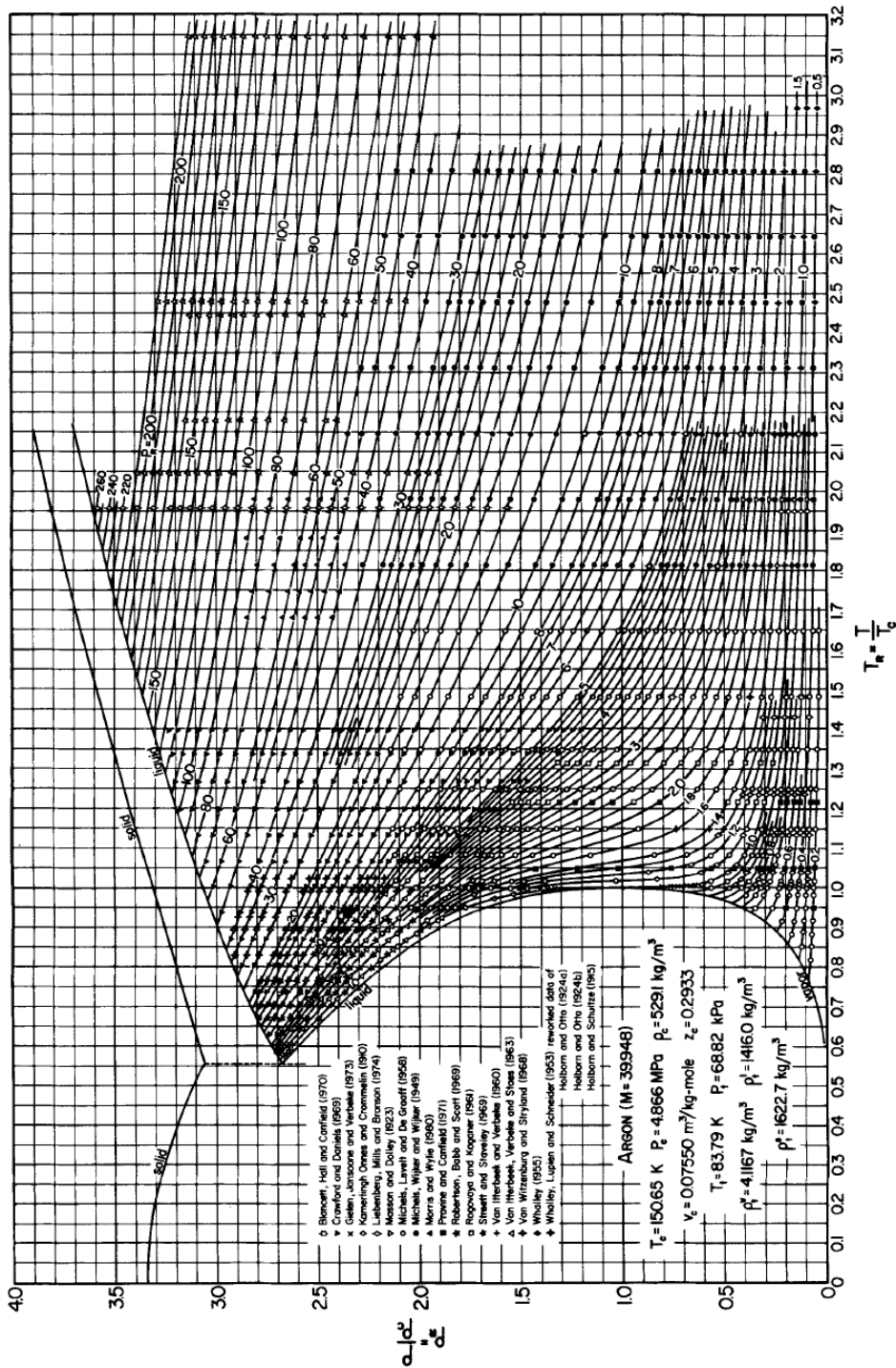


Σχήμα 3.2.1: Καμπύλες ισορροπίας φάσεων για το αργόν^k.

^k Richard A. Wilsak and George Thodos, "Coexistence Behavior of the Vapor-liquid-solid Equilibrium States for Argon," *Journal of Chemical and Engineering Data* 29, no. 3 (1984): 255-262.

3.3 Διαδικασία ανάπτυξης της εξίσωσης

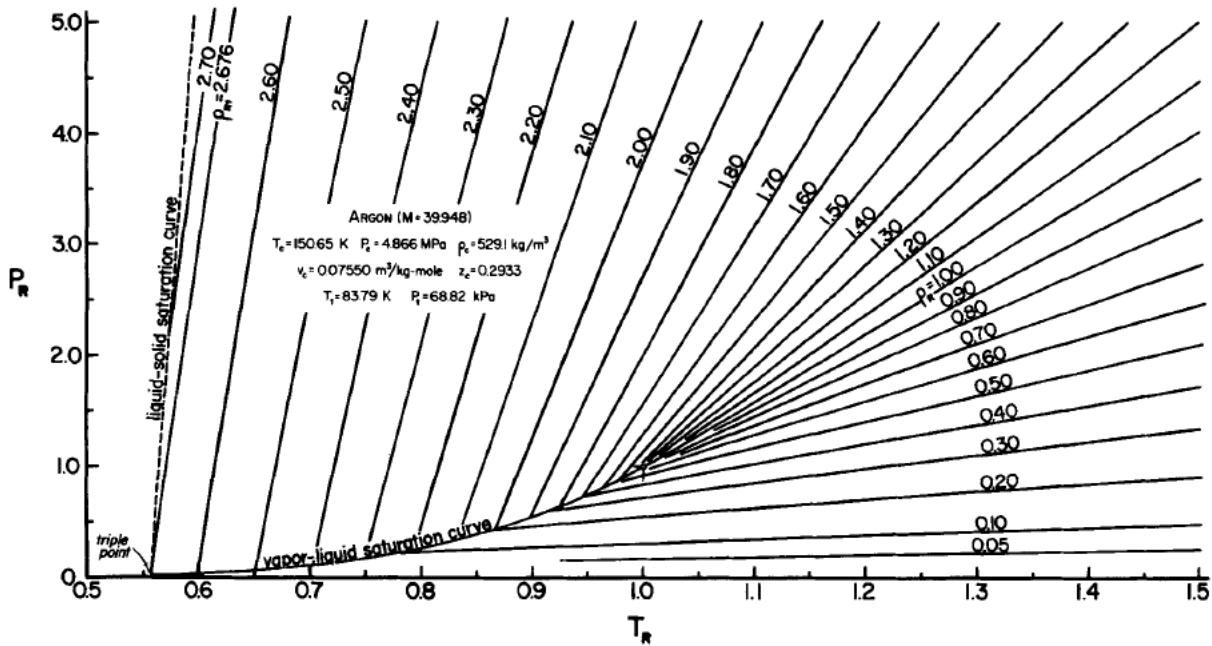
Έπειτα από μια εκτεταμένη διαδικασία αξιολόγησης της ακρίβειας και της συνοχής των διαφόρων σετ πειραματικών δεδομένων στα οποία θα βασιζόταν η καταστατική εξίσωση, επιλέχθηκαν ομάδες δεδομένων που κρίθηκαν ακριβέστερες και βάσει αυτών απεικονίστηκε η σχέση μεταξύ πυκνότητας και θερμοκρασίας σε ισοβαρείς καμπύλες, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3.1¹.



Σχήμα 3.3.1: Ισοβαρείς καμπύλες από πειραματικά δεδομένα για το αργόν.

¹ R. A. Wilsak and George Thodos, "An Equation of State: Its Development from Argon Data and Its Application to Other Substances," *AIChE Journal* 31, no. 5 (1985): 729–740.

Η συγκεκριμένη μελέτη είχε ως αφετηρία την παρατήρηση των δεδομένων υπό τη μορφή ισομετρικών καμπυλών πυκνότητας, τακτική που υιοθετήθηκε από πολλούς ερευνητές, λόγω του ενδιαφέροντος των αποτελεσμάτων της. Οι παραπάνω συσχετίσεις p_R - T μετατράπηκαν στη μορφή ισομετρικών καμπυλών πυκνότητας για το εύρος τιμών $\rho_R = 0.0015$ έως $\rho_R = 3.5$. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο με τον οποίο ανέλυσαν τα πειραματικά τους δεδομένα οι Beattie και Bridgeman, όπως περιγράφηκε στην αντίστοιχη ενότητα. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η κατανομή των πειραματικών σε ισομετρικές καμπύλες, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3.2^m.



Σχήμα 3.3.2: Ισομετρικές καμπύλες στην περιοχή του τριπλού και του κρίσιμου σημείου.

Με μια πρώτη παρατήρηση του διαγράμματος αυτού γίνεται αντιληπτό ότι οι ισομετρικές καμπύλες είναι σχεδόν ευθείες. Από πιο εμπειριστωμένη μελέτη των δεδομένων διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες μπορούν να θεωρηθούν ευθείες σε τρεις περιοχές: στις χαμηλές πυκνότητες και πιέσεις, οπότε προσεγγίζεται η συμπεριφορά του τελείου αερίου, στην κρίσιμη πυκνότητα και στις υψηλές θερμοκρασίες.

$$(\partial^2 p_R / \partial T_R^2)_\rho = 0 \quad \text{καθώς } p_R \rightarrow 0 \quad (\text{εξ. 3.3.1})$$

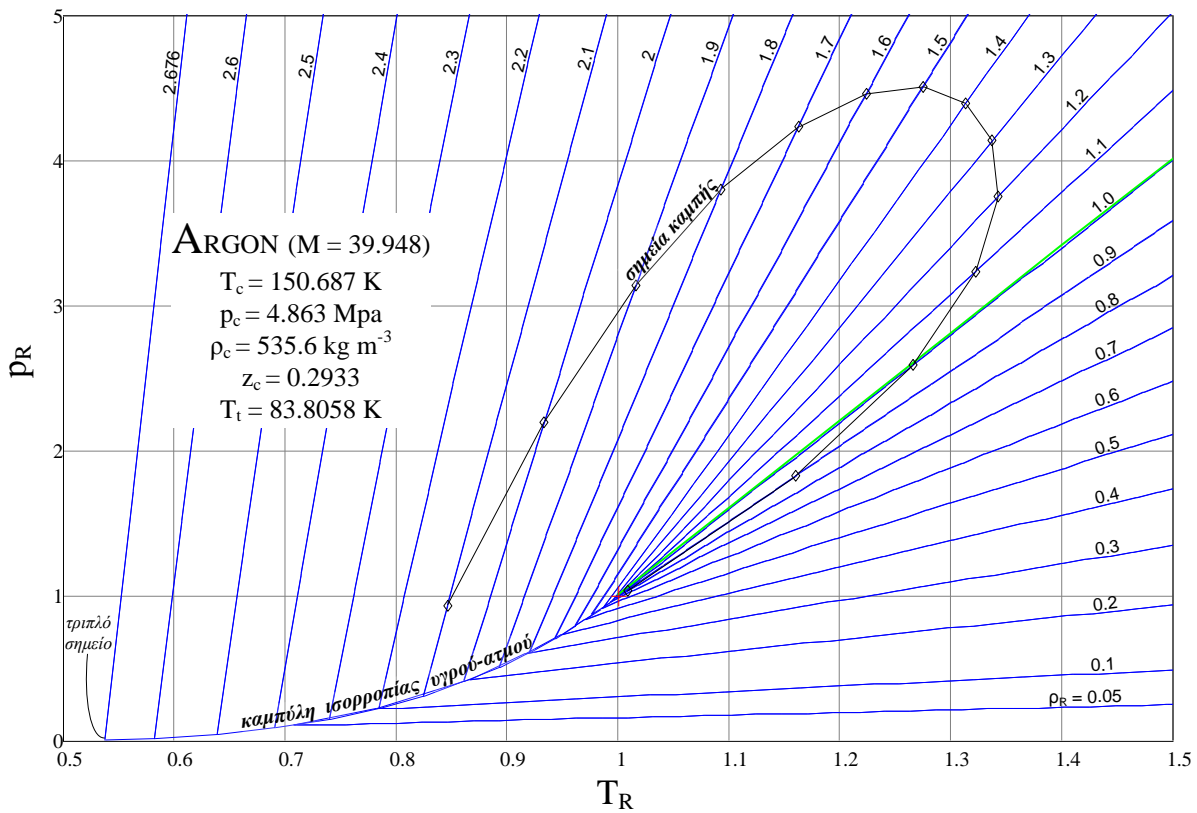
$$(\partial^2 p_R / \partial T_R^2)_{\rho=\rho_c} = 0 \quad (\text{εξ. 3.3.2})$$

$$(\partial^2 p_R / \partial T_R^2)_\rho = 0 \quad \text{για υψηλές } T_R \quad (\text{εξ. 3.3.3})$$

Περαιτέρω ανάλυση των πειραματικών δεδομένων φέρνει στην επιφάνεια κι άλλα χαρακτηριστικά των κατανομών αυτών.

^m R. A. Wilsak and George Thodos, "An Equation of State: Its Development from Argon Data and Its Application to Other Substances," *AIChE Journal* 31, no. 5 (1985): 729–740.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3.3, υπάρχει ένα σημείο καμπής σε κάθε ισομετρική καμπύλη στη γειτονιά του κρίσιμου σημείου, γεγονός που θα αναλυθεί μαθηματικά παρακάτω.



Σχήμα 3.3.3: Ισομετρικές καμπύλες στην περιοχή του τριπλού και του κρίσιμου σημείου και τα σημεία καμπής τους.

Προκύπτει επίσης ότι οι ισομετρικές υποκρίσιμων πυκνοτήτων είναι κυρτές, ενώ στις υπερκρίσιμες πυκνότητες οι καμπύλες είναι κοίλες πέρα από τα σημεία καμπής τους.

$$\left(\frac{\partial^2 p_R}{\partial T_R^2}\right)_\rho < 0 \quad \text{για } \rho_R < \rho_{Rc} \quad (\text{εξ. 3.3.4})$$

$$\left(\frac{\partial^2 p_R}{\partial T_R^2}\right)_\rho > 0 \quad \text{για } \rho_R > \rho_{Rc} \quad (\text{εξ. 3.3.5})$$

Μια ακόμη παρατήρηση που αξίζει να αναφερθεί είναι ότι η κλίση της καμπύλης διφασικής ισορροπίας υγρού-ατμού είναι ίση με την κλίση της ισομετρικής καμπύλης της κρίσιμης πυκνότητας, στο κρίσιμο σημείο.

$$\frac{\partial p_{Rs}}{\partial T_R} = \left(\frac{\partial p_R}{\partial T_R}\right)_{\rho_R=\rho_{Rc}} \quad \text{στο κρίσιμο σημείο} \quad (\text{εξ. 3.3.6})$$

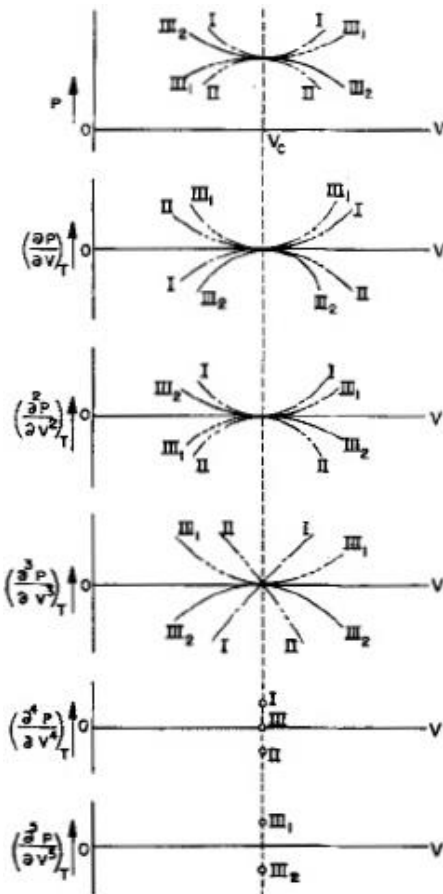
Η πειραματική τεκμηρίωση της ισότητας αυτής είναι δύσκολη, καθώς η κλίση της καμπύλης διφασικής ισορροπίας αλλάζει απότομα. Μάλιστα, η κλίση που υπολογίζεται από την παραγωγή της εξ.3.2.6 της τάσης ατμών είναι λίγο μεγαλύτερη από την κλίση της ισομετρικής στο κρίσιμο σημείο. Από θερμοδυναμικής σκοπιάς, η παραπάνω ισότητα τεκμηριώνεται ως εξής: Από την

εξίσωση του Clapeyron προκύπτει ότι $\partial p_s/\partial T = \Delta S/\Delta V$ σε κάθε θερμοκρασία. Επιπλέον, στο κρίσιμο σημείο γίνεται $\Delta S/\Delta V = (\partial S/\partial V)_T$, ενώ από τη σχέση του Maxwell προκύπτει $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_{\rho=\rho_c}$. Επομένως $\partial p_s/\partial T = (\partial p/\partial T)_{\rho=\rho_c}$, σχέση που ισχύει και για τα ανηγμένα μεγέθη.

Επιμένοντας στο ζήτημα της συμπεριφοράς μιας ουσίας στο κρίσιμο σημείο, αξίζουν να αναφερθούν ορισμένα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις μελέτες των Martin-Hou⁴². Παρατηρώντας την ευθύτητα της κρίσιμης ισόθερμης στην ευρύτερη περιοχή του κρίσιμου σημείου, τόσο στα διαγράμματα $p - V$ (βλ. Σχ. 1.2.3.β) όσο και στα διαγράμματα $p - z$ (βλ. Σχ. 1.2.5), διαπιστώνεται το ενδεχόμενο οι μερικές παράγωγοι της πίεσης ως προς τον όγκο (αντιστοίχα, ως προς την πυκνότητα) με τάξη μεγαλύτερη της δεύτερης να είναι μηδενικές ή πολύ μικρές στο κρίσιμο σημείο. Η διακρίβωση αυτού του ισχυρισμού με την ανάλυση πειραματικών δεδομένων είναι δύσκολη, καθώς τα δεδομένα στην περιοχή του κρίσιμου σημείου είναι συχνά ανακριβή.

Υποθέτοντας το μηδενισμό της τρίτης παραγώγου, επί πλέον του μηδενισμού των δύο πρώτων που πρότεινε ο van der Waals, τίθενται οι απαραίτητοι περιορισμοί. Στο διπλανό σχήμα έχουν σχεδιαστεί για κάθε τάξη παραγώγου οι τέσσερις πιθανές κατανομές της πίεσης συναρτήσει του όγκου στην περιοχή του κρίσιμου σημείου. Παρατηρώντας τις ενδεχόμενες μορφές της τρίτης παραγώγου, διαπιστώνεται ότι, εάν η πραγματική μορφή της παραγώγου είναι η I, η τέταρτη παράγωγος επιβάλλεται θετική. Στην περίπτωση αυτή, η δεύτερη παράγωγος θα εμφανίζει ελάχιστο με τιμή μηδέν, η πρώτη παράγωγος θα εμφανίζει σημείο καμψής και η καμπύλη της πίεσης ως προς τον όγκο θα παρουσιάζει ελάχιστο στο κρίσιμο σημείο, συμπέρασμα απαράδεκτο με βάση τα λεχθέντα. Ακολουθώντας παρόμοιους συλλογισμούς απορρίπτονται και οι μορφές II και III₁, ωστόσο η μορφή III₂ παρουσιάζει συμπεριφορά σύμφωνη με τα προγενέστερα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των ουσιών στην περιοχή του κρίσιμου σημείου. Επομένως, επιβάλλεται ο μηδενισμός και της τέταρτης παραγώγου, ενώ η πέμπτη παράγωγος θα είναι αρνητική ή μηδενική.

Μια άλλη υπόθεση που μπορεί να διερευνηθεί είναι ο μηδενισμός της τέταρτης παραγώγου, χωρίς ταυτόχρονο μηδενισμό της τρίτης. Μια ανάλυση παρόμοια με την παραπάνω οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση μη μηδενικής τρίτης παραγώγου, επιβάλλεται αυτή να είναι αρνητική, προκειμένου να διατηρηθεί το σωστό σημείο καμψής στο κρίσιμο σημείο.



3.4 Διατύπωση και ποιοτική ανάλυση της εξίσωσης

Όπως είναι γνωστό και επιβεβαιώνεται από την παρούσα μελέτη, κάθε ισομετρική καμπύλη τέμνει μια από τις τρεις καμπύλες ισορροπίας φάσης (στερεό-υγρό, υγρό-αέριο, αέριο-στερεό) σε ένα σημείο. Τα σημεία τομής (συνθήκες κορεσμού) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν σημεία αναφοράς. Για να απλοποιήσουν την προσέγγισή τους, οι συγγραφείς αγνόησαν τις καμπύλες ισορροπίας αερίου-στερεού, στερεού-υγρού και επεξέτειναν τις ισομετρικές που τις τέμνουν, μέχρι να συναντήσουν την προέκταση της καμπύλης ισορροπίας υγρού-ατμού σε σημεία που έπειτα χρησιμοποιήθηκαν σαν σημεία αναφοράς. Η προσέγγιση αυτή αποδεικνύεται πολύ πρακτική και αποφέρει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα κρατώντας τις σχέσεις των θερμοδυναμικών μεγεθών πολύ απλές.

Η προτεινόμενη εξίσωση είναι σχέση των αδιάστατων μεγεθών $\pi = p_R - p_R^0$ και $\tau = T_R - T_R^0$, όπου τα μεγέθη p_R^0 και T_R^0 είναι οι τιμές των ανηγμένων μεγεθών στα προαναφερθέντα σημεία αναφοράς. Στην περίπτωση της υπερκρίσιμης πυκνότητας ($\rho_R > 1.00$), η τιμή της T_R^0 δίνεται από την εξ. 3.2.2 ενώ για πυκνότητες μικρότερες της κρίσιμης χρησιμοποιείται η εξ. 3.2.3. Από τον ορισμό των διαφορών π , τ , η καμπύλη ισορροπίας υγρού-ατμού ανάγεται στο σημείο $\pi = 0$, $\tau = 0$.

Έπειτα από πειραματισμό με διάφορα προπαρασκευαστικά μοντέλα οι συγγραφείς κατέληξαν στην εξίσωση

$$\pi = \alpha\tau + \beta \left[\psi + \frac{\tau}{\tau + 1} \right] \frac{\tau}{\tau + 1} \quad (\text{εξ. 3.4.1})$$

όπου οι παράμετροι α , β και ψ είναι συναρτήσεις μόνο της πυκνότητας. Για τον περιορισμό των υψηλών θερμοκρασιών η εξ. 3.4.1 εκφυλίζεται στην γραμμική συνάρτηση:

$$\pi = \alpha\tau + \beta[\psi + 1] \quad (\text{εξ. 3.4.2})$$

Η πρώτη μερική παράγωγος της εξ. 3.4.2 υπό σταθερή πυκνότητα είναι

$$\left(\frac{\partial p_R}{\partial T_R} \right)_{\rho_R} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_{\rho_R} = \alpha + \frac{\beta}{(\tau + 1)^2} \left[\psi + \frac{2\tau}{\tau + 1} \right] \quad (\text{εξ. 3.4.3})$$

η οποία είναι θετική για α , β , ψ και τ θετικά. Επομένως ισχύει ότι $(\partial \pi / \partial \tau)_{\rho_R} > 0$, εφόσον $\pi, \tau > 0$ εξ'ορισμού και οι παράμετροι α , β , ψ προκύπτουν θετικοί. Η συνθήκη αυτή προφανώς συνέχει με τα πειραματικά δεδομένα. Το σημείο καμψής της κάθε ισομετρικής προκύπτει από το μηδενισμό της δεύτερης παραγώγου της εξ. 3.4.1.

$$\left(\frac{\partial^2 p_R}{\partial T_R^2} \right)_{\rho_R} = \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \tau^2} \right)_{\rho_R} = \frac{2\beta}{(\tau + 1)^3} \left[\frac{1 - 2\tau}{\tau + 1} - \psi \right] \quad (\text{εξ. 3.4.4})$$

$$\tau_i = \frac{1 - \psi}{2 + \psi} \quad (\text{εξ. 3.4.5})$$

Η εξ. 3.4.5 είναι η συνθήκη μηδενισμού της εξ. 3.4.4. Για την εξίσωση αυτή ισχύει ο περιορισμός $-2 < \psi < 1$ προκειμένου να είναι $\tau_i > 0$. Για κάθε άλλη τιμή το σημείο καμπής δεν βρίσκεται στην περιοχή της υγρής φάσης (βλ. Σχ. 3.3.2).

Προκειμένου να ικανοποιεί η εξ. 3.4.1 τις παραδοχές του τελείου αερίου στις πολύ χαμηλές πυκνότητες, πρέπει να ισχύει

$$\lim_{\rho_R \rightarrow 0} \pi = \frac{\rho_R}{z_c} \tau \quad (\text{εξ. 3.4.6})$$

όπου $z_c = p_c/R\rho_c T_c$. Δεδομένου ότι στη θεώρηση τελείου αερίου απουσιάζει η ισορροπία υγρού-ατμού, τα μεγέθη π και τ είναι ταυτόσημα με τα ανηγμένα p_R και T_R , αντίστοιχα. Οι παρακάτω συνθήκες εξασφαλίζουν την ισχύ της εξ. 3.4.6 στις χαμηλές πυκνότητες.

$$\lim_{\rho_R \rightarrow 0} \alpha = \frac{\rho_R}{z_c} \quad (\text{εξ. 3.4.7})$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \rho_R/z_c} \beta = 0 \quad (\text{εξ. 3.4.8})$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \rho_R/z_c} \beta\psi = 0 \quad (\text{εξ. 3.4.9})$$

Έπειτα από διαδικασίες παρεμβολής και λαμβάνοντας υπ'όψιν τις παραπάνω συνθήκες, προέκυψαν οι παράμετροι της εξ. 3.4.1, σαν συναρτήσεις της πυκνότητας.

$$\alpha = \frac{1}{z_c} \frac{\rho_R}{\rho_R + 1} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\rho_R}{\rho_R + 1} (1 + \rho_R + \rho_R^2) \right] \quad (\text{εξ. 3.4.10})$$

$$\beta = \rho_R^3 \quad (\text{εξ. 3.4.11})$$

$$\psi = \frac{1}{\rho_R^{3/2}} \frac{1 + \rho_R^8}{1 + a \rho_R^8} + (\rho_R - 1)^2 [b + c(\rho_R - 1)^2] \quad (\text{εξ. 3.4.12})$$

όπου $a = 4.4096$, $b = 0.73813$ και $c = -0.021664$. Οι εξισώσεις αυτές διατυπώθηκαν για πυκνότητες έως την τιμή $\rho_R = 3.45$.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η ακρίβεια της εξ. 3.4.1 υπολογίστηκαν οι μέσες και μέγιστες αποκλίσεις των αποτελεσμάτων της από τα διάφορα σετ πειραματικών δεδομένων. Τα μεγέθη στην κατάσταση κορεσμού υπολογίζονταν από τις εξ. 3.2.1 – 3.2.3. Συγκεντρωτικά, η μέση απόκλιση από επιλεγμένες ομάδες πειραματικών δεδομένων στον υπολογισμό της πίεσης ήταν 0.97% ενώ στον υπολογισμό της πυκνότητας ήταν 0.48%, σημειώνεται δε από τους συγγραφείς ότι στην περιοχή του κρίσιμου σημείου μειώνεται αισθητά η ακρίβεια της εξίσωσης, γεγονός αναμενόμενο.

3.5 Επέκταση της εξίσωσης σε άλλες ουσίες

Το γεγονός ότι η συγκεκριμένη εξίσωση είναι γενικεύσιμη ήταν ξεκάθαρο εξαρχής στους εμπνευστές της. Προκειμένου το προσόν αυτό να τεκμηριωθεί στην πράξη επιλέχθηκαν το άζωτο [N₂], το μεθάνιο [CH₄], το διοξείδιο του άνθρακα [CO₂] και η αμμωνία [NH₃] για να γίνει μια σειρά συγκρίσεων των αποτελεσμάτων της εξίσωσης με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών των ουσιών αυτών στην κατάσταση κορεσμού αντλήθηκαν από δημοσιεύσεις της εποχής.

Η μελέτη της επέκτασης της εξίσωσης στα μέσα αυτά χωρίστηκε τέσσερις διακριτές περιπτώσεις και τα συμπεράσματα σχετικά με την ακρίβεια διατυπώθηκαν με βάση τις αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα στον υπολογισμό της πυκνότητας. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πιν. 3.5.1.

Περίπτωση 1

Στην περίπτωση αυτή θεωρήθηκε ότι το άζωτο, το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και η αμμωνία συμπεριφέρονται ταυτόσημα με το αργόν στην ισορροπία των φάσεων υγρού-ατμού. Για το λόγο αυτό, όλες οι εξισώσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω εφαρμόστηκαν στους υπολογισμούς χωρίς μετατροπές. Κατά την προσέγγιση αυτή γίνεται η απλούστευση ο κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας z_c των ουσιών αυτών είναι κοινός, παρόλο που στην πραγματικότητα κυμαίνεται από 0.291 για το άζωτο έως 0.242 για την αμμωνία.

Περίπτωση 2

Όλες οι συνθήκες που περιγράφηκαν στην Περίπτωση 1 διατηρήθηκαν με την εξαίρεση ότι χρησιμοποιήθηκε η πραγματική τιμή του συντελεστή συμπιεστότητας z_c κάθε ουσίας στον υπολογισμό της παραμέτρου α (εξ. 3.4.10). Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων βελτιώθηκε, οι αποκλίσεις όμως παρέμειναν μεγάλες για τις ουσίες των οποίων οι θερμοφυσικές ιδιότητες διέφεραν αρκετά από το αργόν.

Περίπτωση 3

Σε αυτήν την περίπτωση εκτός από την ακριβή τιμή του z_c χρησιμοποιήθηκαν και οι σχέσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας υγρού-ατμού για κάθε ουσία, για τον υπολογισμό της πυκνότητας κορεσμένου υγρού και ατμού και της τάσης ατμών αντί των εξ. 3.2.1 – 3.2.3. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν αισθητά στις περιπτώσεις των ουσιών με σημαντικά διαφορετικές θερμοφυσικές ιδιότητες από το αργόν.

Περίπτωση 4

Στην προκειμένη περίπτωση μελετήθηκε αποκλειστικά το διοξείδιο του άνθρακα για το οποίο, επιπλέον των συνθηκών της προηγούμενης περίπτωσης, υπολογίστηκαν οι νέες τιμές για τους συντελεστές της παραμέτρου ψ (εξ. 3.4.12), $a = 0.83690$, $b = 1.0097$ και $c = -0.054784$.

Ουσία	Περίπτωση 1	Περίπτωση 2	Περίπτωση 3	Περίπτωση 4
Άζωτο	1,30%	1,17%	1,17%	-
Μεθάνιο	1,16%	0,54%	0,50%	-
Διοξείδιο του Άνθρακα	6,38%	3,24%	2,86%	1,96%
Αμμωνία	13,37%	7,94%	3,90%	-

Πίνακας 3.5.1: Μέσες αποκλίσεις των αποτελεσμάτων κάθε περίπτωσης για την αντίστοιχη ουσία.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δεν ανταποκρίνονται στην πραγματική ακρίβεια της αρχικής μορφής της εξίσωσης. Τα νέα ακριβέστερα πειραματικά δεδομένα και οι εξελιγμένες αριθμητικές μέθοδοι προσέγγισης και συσχέτισής τους επιτρέπουν την επανεκτίμηση της ακρίβειας της εξίσωσης Wilsak-Thodos καθώς και τον εκ νέου υπολογισμό των συντελεστών των παραμέτρων της εξίσωσης για τη βελτίωση της, εφόσον επιθυμείται να μείνει ανέπαφη η μορφή της. Η διαδικασία αυτή αναλύεται, μεταξύ άλλων, σε επόμενη ενότητα.

Κεφάλαιο 4

Τροποποιώντας την καταστατική εξίσωση Wilsak-Thodos⁴³

4.1 Η μεθοδολογία της μελέτης

Οι R. A. Wilsak και George Thodos ανέπτυξαν μια καταστατική εξίσωση για το αργόν με βασικό στόχο την καλή σχέση απλότητας και ακρίβειας του μοντέλου και επιδιώκοντας το μοντέλο αυτό να είναι γενικεύσιμο, να είναι δηλαδή δυνατόν να εφαρμοστεί και σε άλλες ουσίες με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η ακρίβεια της εξίσωσης αυτής είναι φυσικά υποδεέστερη από την ακρίβεια των σύγχρονων πολυπαραμετρικών εξισώσεων και η εφαρμογή της περιορίζεται σε μικρότερο εύρος τιμών. Αποτελεί, ωστόσο, εξαιρετική αφετηρία για την ανάπτυξη νέων απλών και ακριβών καταστατικών εξισώσεων, με τη χρήση των σύγχρονων μέσων (εξελιγμένες υπολογιστικές μέθοδοι παρεμβολής, προσέγγισης, συσχέτισης).

Το βασικό γνώρισμα της εξίσωσης Wilsak-Thodos που την καθιστά εξαιρετικά ενδιαφέρουσα είναι η συγκριτική παρουσίαση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με τις αντίστοιχες τιμές τους στην κατάσταση κορεσμού. Η εξίσωση, όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες ενότητες, συσχετίζει την ανηγμένη πίεση p_R με την ανηγμένη θερμοκρασία T_R (αδιάστατα μεγέθη), συνδέοντας τα ανηγμένα μεγέθη με τις τιμές τους στον κορεσμό ($p_{R_S}; T_{R_S}$), με τη χρήση των αδιάστατων, ανηγμένων μεγεθών $\pi = p_R - p_{R_S}$ και $\tau = T_R - T_{R_S}$.

$$\pi = \alpha\tau + \beta \left[\psi + \frac{\tau}{\tau + 1} \right] \frac{\tau}{\tau + 1} \quad (\text{εξ. 3.1.1})$$

Οι τιμές των ανηγμένων μεγεθών $p_{R_S}; T_{R_S}$ είναι φυσικά μοναδικές για κάθε τιμή πυκνότητας. Η εξίσωση διαμορφώθηκε με επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων στη μορφή ισομετρικών καμπυλών πυκνότητας. Το γεγονός αυτό καθίσταται προφανές κατά την παρατήρηση της μορφής της, καθώς η προσαρμογή της στα πειραματικά δεδομένα επιτυγχάνεται με τη χρήση των συναρτήσεων $\alpha(\rho_R), \beta(\rho_R), \psi(\rho_R)$ που έχουν ως ανεξάρτητη μεταβλητή την ανηγμένη πυκνότητα.

Οι πρωτότυπες συναρτήσεις $\alpha(\rho_R), \beta(\rho_R), \psi(\rho_R)$ διαμορφώθηκαν με εκτεταμένη ανάλυση ικανού πλήθους πειραματικών δεδομένων. Παρ'όλα αυτά, η ανάκλυση πληθώρας νεότερων και ακριβέστερων πειραματικών δεδομένων καθώς και η υπεροχή των σύγχρονων υπολογιστικών μέσων, έναντι αυτών που υπήρχαν διαθέσιμα την εποχή της δημοσίευσης της εξίσωσης (ανάπτυξη της πληροφορικής), οδηγούν στο ασφαλές συμπέρασμα ότι οι τιμές των παραμέτρων των εξισώσεων, ή ακόμη και η μορφή τους, επιδέχονται βελτίωση και θα πρέπει να

επαναπροσαρμοστούν. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται διεξοδικά σε επόμενη ενότητα.

Ένα ακόμη βασικό χαρακτηριστικό της εξίσωσης, η επεκτασιμότητά της σε άλλα μέσα πέραν του αργού, όπως είχαν υποδείξει και διερευνήσει σε πρωταρχικό στάδιο οι συγγραφείς, αποτελεί ένα ενδιαφέρον αντικείμενο μελέτης το οποίο αναλαμβάνει η παρούσα διπλωματική εργασία.

Ένα από τα κυριότερα μέρη βιομηχανικών, οικιακών και άλλων εφαρμογών είναι τα συστήματα ψύξης. Είναι σημαντικό διακύβευμα οι εφαρμογές αυτές να επιτελούνται με βέλτιστο τρόπο και να επιβαρύνουν όσο το δυνατόν λιγότερο το περιβάλλον. Εξειδικεύοντας το ζητούμενο αυτό στα συστήματα ψύξης, τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα ρευστό, προκειμένου να γίνει αποδεκτό ως ψυκτικό μέσο περιγράφονται λεπτομερώς από διεθνή πρωτόκολλα. Συνοπτικά αναφέρεται ότι για να θεωρηθεί ένα ψυκτικό μέσο αποτελεσματικό και φιλικό προς το περιβάλλον πρέπει να πληροί τα παρακάτω κριτήρια:

- i. να έχει χημική σταθερότητα και αδράνεια
- ii. να είναι μη τοξικό, μη εύφλεκτο, να μη ρυπαίνει το περιβάλλον
- iii. να διαθέτει ελκυστικές θερμοφυσικές ιδιότητες: κατάλληλες για το σύστημα θερμοκρασίες βρασμού και κρίσιμου σημείου, μικρή θερμοχωρητικότητα ατμού, μικρή συνεκτικότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- iv. να είναι ευδιάλυτο σε λιπαντικό λάδι, να έχει μικρό σημείο πήξης, να είναι συμβατό με κοινά υλικά, να είναι χαμηλού κόστους και να ανιχνεύεται εύκολα.

Είναι σαφές ότι για να διαμορφωθεί πλήρης άποψη επί μιας ψυκτικής ουσίας ως προς τις ιδιότητες της και τη συμπεριφορά της σε διάφορα συστήματα απαιτείται μακροχρόνια έρευνα.

Δεδομένης της ιδιαίτερης σημασίας των συστημάτων ψύξης, επελέγησαν τρία σύγχρονα ψυκτικά μέσα που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Τα μέσα αυτά είναι το 1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο (HFC-134a), το 1,1,1-τριφθοροαιθάνιο (HFC-143a) και το πενταφθοροαιθάνιο (HFC-125). Οι ιδιότητες των ουσιών αυτών έχουν μελετηθεί διεξοδικά, για να διακριβωθεί ότι διαθέτουν τα παραπάνω απαραίτητα χαρακτηριστικά και, σε επόμενο στάδιο, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι ψυκτικοί κύκλοι στους οποίους συμμετέχουν. Έπειτα από μελέτη της εξίσωσης Wilsak-Thodos, προτείνεται στα πλαίσια της παρούσας εργασία μια τροποποίηση της πρωτότυπης εξίσωσης, προκειμένου να καταστεί πιο ευέλικτη και να επεκταθεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα στον υπολογισμό των ιδιοτήτων των τριών ψυκτικών μέσων. Για κάθε ένα από τα τρία αυτά μέσα υπολογίζονται οι συντελεστές της κοινής τροποποιημένης εξίσωσης και παρουσιάζεται η ακρίβεια της νέας σχέσης σε κάθε περίπτωση.

Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις απαιτούνταν ανάλυση των ιδιοτήτων των εξεταζόμενων ουσιών. Όπως αναλύθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο, έχουν διατυπωθεί σύγχρονες, ακριβείς πολυπαραμετρικές εξισώσεις για κάθε μία από τις τέσσερις αυτές ουσίες. Ο στόχος της παρούσας μελέτης είναι η διατύπωση όσο το δυνατόν απλούστερων και ακριβέστερων αλγεβρικών σχέσεων οι οποίες να περιγράφουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των μέσων σε ένα ορισμένο λειτουργικό

εύρος. Στη διαδικασία αυτή συμβάλλουν καταλυτικά οι σύγχρονες πολυπαραμετρικές καταστατικές εξισώσεις. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών των θερμοδυναμικών μεγεθών με χρήση αυτών των περιπλοκών θερμοφυσικών μοντέλων μπορούν, για την απλοποίηση της διαδικασίας, να θεωρηθούν ισοδύναμα με πειραματικά δεδομένα, δεδομένης της πολύ μεγάλης ακριβειάς τους. Έτσι, παρακάμπτεται η επίπονη διαδικασία της διαλογής, ανάλυσης και αξιολόγησης των πειραματικών δεδομένων, με τρόπο που δεν υποβαθμίζει την αξιοπιστία των τελικών αποτελεσμάτων, καθώς τα περισσότερα από τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα αποτελούν διεθνή πρότυπα για τις αντίστοιχες ουσίες.

Η ακρίβεια των εξισώσεων που διατυπώνονται κατά μήκος της εργασίας προσδιορίστηκε με στατιστική σύγκριση των υπολογιζόμενων από την εκάστοτε εξίσωση ανηγμένων πιέσεων p_{Rcalc} , με τα αντίστοιχα αποτελέσματα p_{Rexp} των σύνθετων, πολυπαραμετρικών εξισώσεων, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:

$$\% \Delta P_R = 100 \cdot \left(\frac{p_{Rexp} - p_{Rcalc}}{p_{Rexp}} \right) \quad (\text{εξ. 4.1.1})$$

Η εξ. 4.1.1 δίνει την ποσοστιαία απόκλιση μιας τιμής της μελετώμενης εξίσωσης από την αντίστοιχη τιμή της πολυπαραμετρικής εξίσωσης, που θεωρείται ισοδύναμη με πειραματικό δεδομένο. Για το σύνολο των εξεταζόμενων σημείων υπολογίζεται η μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση

$$\text{Avg. AD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\% \Delta P_R| \quad (\text{εξ. 4.1.2})$$

όπου n είναι το πλήθος των υπολογιζόμενων σημείων. Για την εποπτεία των μέγιστων αποκλίσεων της εκάστοτε εξεταζόμενης εξίσωσης, υπολογίζεται επίσης και η μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση ως:

$$\text{Max. AD} = |\max(\% \Delta P_R)| \quad (\text{εξ. 4.1.3})$$

Η μελέτη των εξισώσεων -ανάλυση, προσαρμογή, υπολογισμός αποκλίσεων- πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού Mathcad. Συμπληρωματικά, για την διακρίβωση των αποτελεσμάτων παρεμβολής και για την εξεύρεση λειτουργικών αλγεβρικών σχέσεων για τους συντελεστές των νέων εξισώσεων, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα CurveExpert. Η γενικότερη διαδικασία προσδιορισμού της μορφής και των συντελεστών των προτεινόμενων εξισώσεων αναλύεται κατά μήκος των ακόλουθων ενοτήτων και συνοψίζεται στα παρακάτω βήματα:

1. Αντικαθιστώντας τη διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων, οι σύγχρονες πολυπαραμετρικές εξισώσεις χρησιμοποιήθηκαν σαν μια ομαλή και επαρκώς ακριβής αποτύπωση της πραγματικότητας. Οι τιμές των ιδιοτήτων στον κορεσμό υπολογίστηκαν με τις πολυπαραμετρικές εξισώσεις, από το κριτήριο του Maxwell. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονταν ζεύγη π και τ επί των ισομετρικών

καμπυλών πυκνότητας. Για τη διατύπωση κάθε εξίσωσης ελήφθησαν 28 διαφορετικές τιμές πυκνότητας, και 100 σημεία πάνω σε κάθε ισομετρική καμπύλη πυκνότητας, σε ορισμένο εύρος τιμών ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας.

2. Για τα 100 ζεύγη π, τ κάθε ισομετρικής καμπύλης πυκνότητας προσαρμοζόταν μια εξίσωση της μορφής της εξ. 3.1.1, χρησιμοποιώντας μεθόδους μη γραμμικών προσεγγίσεων με ελάχιστα τετράγωνα που διατίθενται στο λογισμικό Mathcad (κυρίως τη μέθοδο Levenberg-Marquardt). Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζονταν οι τιμές των παραμέτρων της εξ. 3.1.1, οι οποίες μπορούν να συμβολιστούν ως $\alpha_{calc}, \beta_{calc}, \psi_{calc}$.

3. Οι προσδιορισθείσες $\alpha_{calc}, \beta_{calc}, \psi_{calc}$ αποτυπώνονταν στη συνέχεια σε διάγραμμα συναρτήσεως της πυκνότητας. Οι κατανομές τους παρεμβαλλόταν από διάφορες μορφές συναρτήσεων και υπολογίζονταν οι συντελεστές των εξεταζόμενων μορφών με τη βοήθεια του προγράμματος CurveExpert. Η καταλληλότητα των εκάστοτε συναρτήσεων, έστω $\alpha'(\rho_R), \beta'(\rho_R), \psi'(\rho_R)$, κρινόταν από την ακρίβεια της τελικής εξίσωσης, με βασικά κριτήρια τη μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση και τη μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση των αποτελεσμάτων της.

4. Η τελική μορφή των συναρτήσεων $\alpha'(\rho_R), \beta'(\rho_R), \psi'(\rho_R)$ επιλέχθηκε λαμβάνοντας υπ'όψιν την ακρίβεια της εξίσωσης αλλά και το κατά πόσο μπορεί να επεκταθεί στις υπόλοιπες ουσίες με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Όπως είναι φυσικό, τα σφάλματα των εξισώσεων παρουσιάζονται συνοδευόμενα από το εύρος εφαρμογής της. Σε κάθε περίπτωση, η μελέτη των εξισώσεων περιορίστηκε σε ορισμένα λειτουργικά εύρη, τα οποία καλύπτουν επαρκώς το πεδίο τιμών που παίρνουν τα υπ'όψιν θερμοδυναμικά μεγέθη p, ρ, T σε συνήθεις εφαρμογές (γενικά $p_R, T_R < 1.5, 0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$).

4.2 Επαναπροσδιορισμός των συντελεστών a, b, c της συνάρτησης ψ της εξίσωσης Wilsak-Thodos

Το μεγάλο πλήθος νεότερων και ακριβέστερων πειραματικών δεδομένων καθώς και η υπεροχή των σύγχρονων υπολογιστικών μέσων, σε σχέση με αυτά που υπήρχαν διαθέσιμα την εποχή της δημοσίευσης της εξίσωσης Wilsak-Thodos, οδηγούν στο ασφαλές συμπέρασμα ότι οι τιμές των παραμέτρων των εξισώσεων επιδέχονται βελτίωση και θα πρέπει να επαναπροσαρμοστούν. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Tegeler-Span-Wagner, η οποία αναλύθηκε στην ενότητα 2.2, σαν μια σύγχρονη, πολύ ακριβής σύνοψη των πειραματικών δεδομένων στα οποία επαναπροσαρμόζεται η εξίσωση Wilsak-Thodos.

Η εξίσωση Tegeler-Span-Wagner για την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (residual part) αδιατυπώθηκε στο περιβάλλον του λογισμικού Mathcad (βλ. εξ. 2.2.24).

$$\alpha(\delta, \tau) := \sum_{i=1}^{12} \left(n_i \cdot \delta^{d_i} \cdot \tau^{t_i} \right) + \sum_{i=13}^{37} \left(n_i \cdot \delta^{d_i} \cdot \tau^{t_i} \cdot e^{-\delta^{c_i}} \right) + \sum_{i=38}^{41} \left[n_i \cdot \delta^{d_i} \cdot \tau^{t_i} \cdot e^{-\eta_i(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau-\gamma_i)^2} \right]$$

Υπενθυμίζεται ότι $\delta = \rho_R = \rho/\rho_c$ και $\tau = 1/T_R = \tau_c/\tau$. Η πίεση υπολογίζεται σαν συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz ως εξής (βλ. Πίν 2.1.1):

$$p(\delta, \tau) := \frac{Rm}{10^2} \cdot \frac{Tc}{\tau} \cdot \delta \cdot \rho_c \cdot (1 + \delta \cdot \alpha_\delta(\delta, \tau))$$

$Rm=R/M$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων προς το μοριακό βάρος του αργού και α_δ η μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς την πυκνότητα. Τα απαραίτητα χαρακτηριστικά του αργού για τους υπολογισμούς αντλήθηκαν από τη σχετική δημοσίευση των Tegeler-Span-Wagner.

Για δεδομένη θερμοκρασία, η τάση ατμών και οι πυκνότητες κορεσμένου υγρού και ατμού υπολογίστηκαν από την επίλυση του συστήματος των εξ. 2.2.11 – 2.2.13, το καλούμενο “κριτήριο του Maxwell”.

$$\frac{p_s}{\rho'RT} = 1 + \delta' \alpha_\delta^r(\delta', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.11})$$

$$\frac{p_s}{\rho''RT} = 1 + \delta'' \alpha_\delta^r(\delta'', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.12})$$

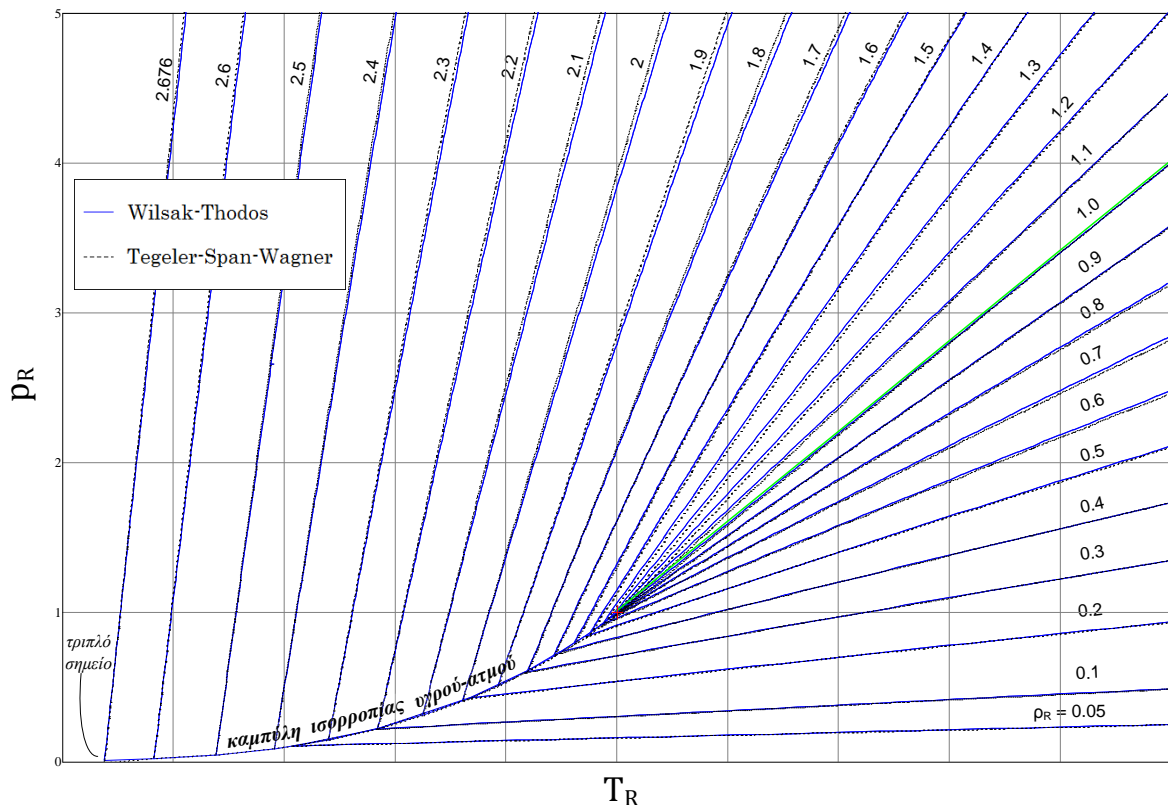
$$\frac{p_s}{RT} \left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'} \right) - \ln \left(\frac{\rho'}{\rho''} \right) = \alpha^r(\delta', \tau) - \alpha^r(\delta'', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.13})$$

Στη συνέχεια, η εξίσωση Tegeler-Span-Wagner επιλύθηκε ως προς την πίεση, θεωρώντας ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία, για 28 διαφορετικές τιμές πυκνότητας στο διάστημα $0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$. Τα αποτελέσματα της επίλυσης διατυπώθηκαν, έπειτα από αδιαστατοποίηση με τις κρίσιμες τιμές, στη

μορφή ανηγμένων μεγεθών π, τ , ώστε να είναι ευθέως συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα της εξίσωσης Wilsak-Thodos.

Με παρόμοιο τρόπο, διατυπώθηκε στο Mathcad η εξίσωση Wilsak-Thodos και επλύθηκε ως προς τα ανηγμένα μεγέθη p_R, T_R , για τις ευρεθείσες τιμές των μεγεθών στον κορεσμό. Να σημειωθεί ότι υπολογίζοντας την τάση ατμών και τις πυκνότητες κορεσμού από το κριτήριο του Maxwell αποφεύχθηκε η εισαγωγή σφάλματος από τον υπολογισμό των μεγεθών από τις αναλυτικές σχέσεις των εξ. 3.2.6 – 3.2.8.

Το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας αποτυπώνεται στο συγκριτικό διάγραμμα του παρακάτω σχήματος.



Σχήμα 4.2.1: Ισομετρικές καμπύλες στην εξεταζόμενη περιοχή, υπολογισμένες από τις εξισώσεις Wilsak-Thodos και Tegger-Span-Wagner.

Με μια πρώτη μακροσκοπική παρατήρηση του διαγράμματος διαπιστώνεται ότι η εξίσωση Wilsak-Thodos δεν παρουσιάζει κάποιο αξιοσημείωτο συστηματικό σφάλμα. Φαίνεται η ικανοποιητική ακρίβεια της εξίσωσης, αλλά και η δυνατότητα βελτίωσης της.

Για τον εκ νέου υπολογισμό του σφάλματος της πρωτότυπης εξίσωσης Wilsak-Thodos χρησιμοποιήθηκαν οι εκφράσεις των εξ. 4.1.1 – 4.1.3. Η διερεύνηση της ακρίβειας της εξίσωσης περιορίστηκε σε τιμές θερμοκρασίας από το τριπλό σημείο έως 3 φορές την κρίσιμη θερμοκρασία ($T_R = 3$) και σε τιμές ανηγμένης πίεσης μεταξύ κρίσιμου σημείου και $p_R = 5$. Για το εύρος αυτό, η εξίσωση Wilsak-Thodos παρουσιάζει μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση $\text{Avg. AD} = 0.991\%$ και μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση $\text{Max. AD} = 3.756\%$, η οποία εμφανίζεται στην υψηλότερη τιμή ανηγμένης πυκνότητας $\rho_R = 2.676$.

Για τον επαναπροσδιορισμό των συντελεστών a, b, c της παραμέτρου ψ χρησιμοποιήθηκε η ενσωματωμένη εντολή 'genfit' του λογισμικού Mathcad. Η εντολή αυτή χρησιμοποιήθηκε, κατά γενικό τρόπο, ως εξής: Έστω ρ_i το διάνυσμα τιμών του ανηγμένου μεγέθους $\pi = p_{Rexp} - p_{RS}$ και τ το αντίστοιχο διάνυσμα θερμοκρασιών $\tau = T_R - T_{RS}$ που υπολογίστηκε από την εξίσωση Tegeler-Span-Wagner για 100 σημεία κατά μήκος μίας ισομετρικής καμπύλης πυκνότητας. Διατυπώνεται η εξίσωση Wilsak-Thodos, διατηρώντας τις πρωτότυπες μορφές των συναρτήσεων $a(\rho_R), \beta(\rho_R)$.

$$\alpha = \frac{1}{z_c \rho_R + 1} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\rho_R}{\rho_R + 1} (1 + \rho_R + \rho_R^2) \right] \quad (\text{εξ. 3.4.10})$$

$$\beta = \rho_R^3 \quad (\text{εξ. 3.4.11})$$

Στη θέση της συνάρτησης $\psi(\rho_R)$ θεωρείται η παράμετρος ρ_i και η εξίσωση διατυπώνεται ως

$$\pi(\tau, \rho_i) := \alpha(\rho_i) \cdot \tau + \beta(\rho_i) \cdot \left(\rho_i + \frac{\tau}{\tau + 1} \right) \cdot \frac{\tau}{\tau + 1}$$

όπου ρ_R λαμβάνεται η τιμή πυκνότητας της συγκεκριμένης ισομετρικής. Στη συνέχεια λαμβάνεται η διανυσματική συνάρτηση

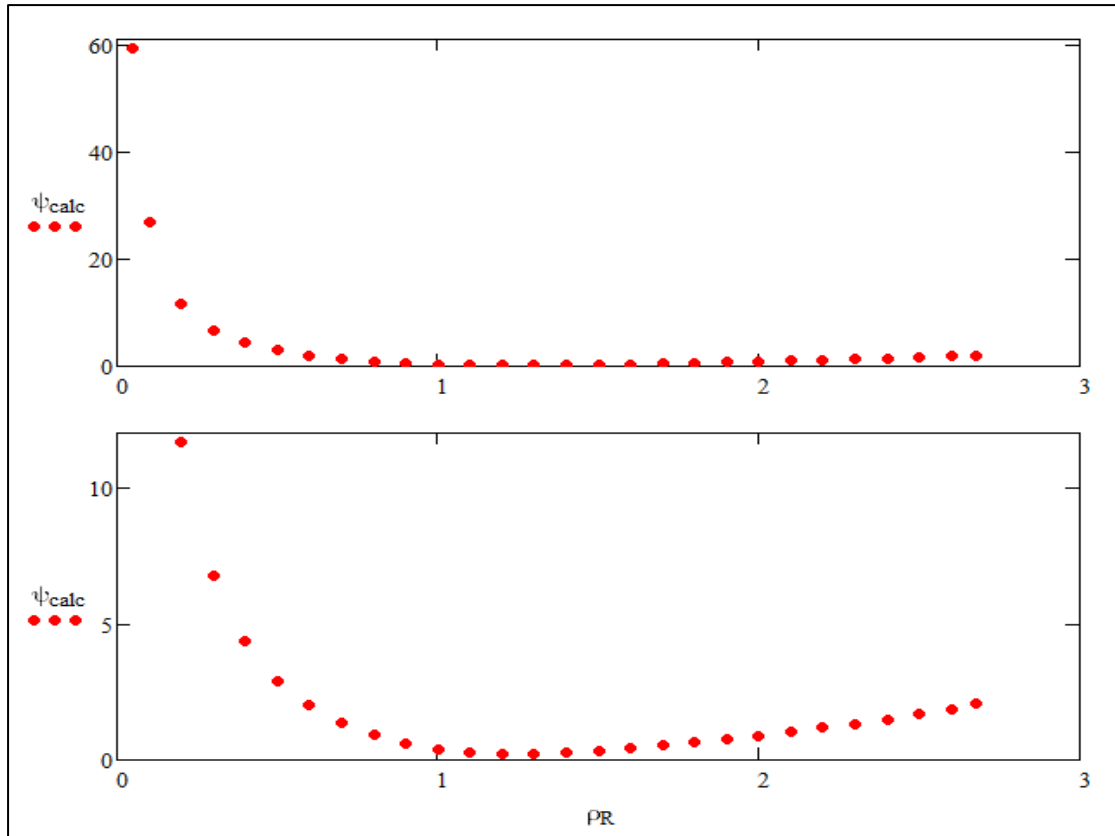
$$\Pi(\tau, \rho_i) := \text{stack}(\pi(\tau, \rho_i), \nabla_{\rho_i} \pi(\tau, \rho_i))$$

με την εντολή 'stack', 'στοιβάζοντας' τη δεδομένη συνάρτηση και τις μερικές της παραγώγους. Η εντολή 'genfit' λαμβάνει σαν είσοδο τα διανύσματα ρ_i, τ , τη διανυσματική συνάρτηση Π , καθώς και μία αρχική εκτίμηση (guess) για να εκκινήσει η διαδικασία προσδιορισμού της παραμέτρου ρ_i .

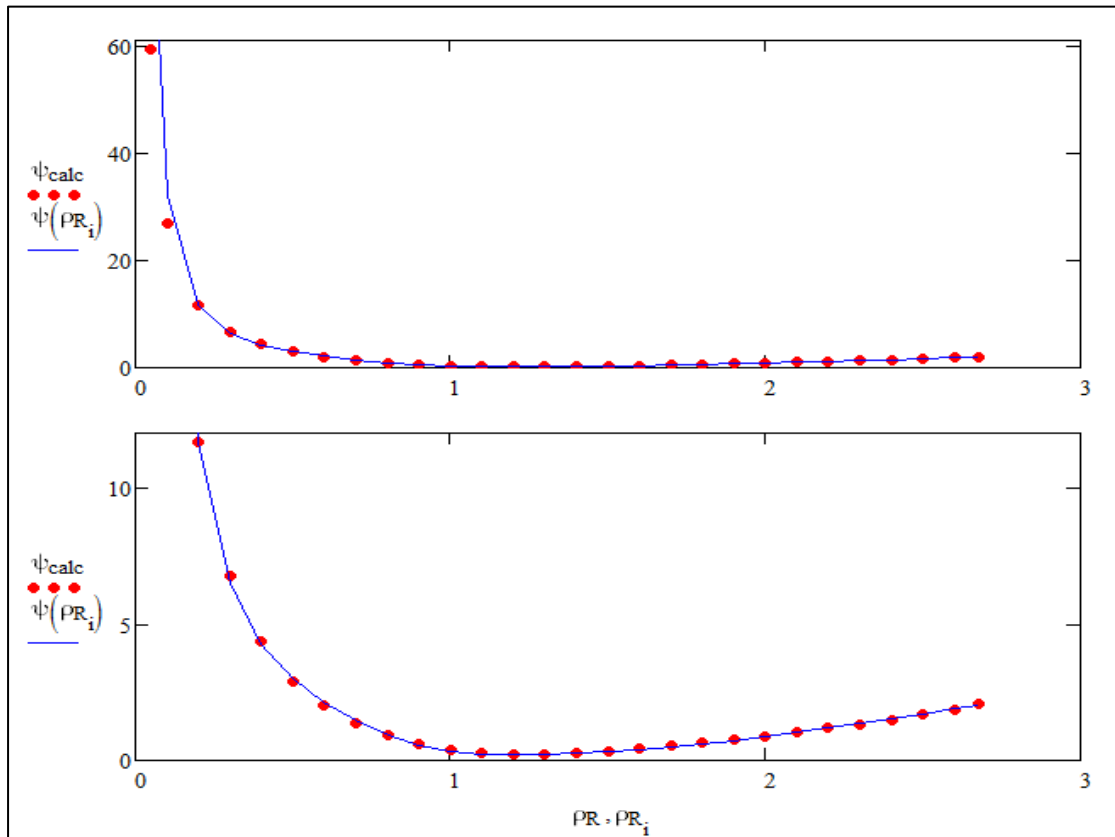
$$\text{parameter} := \text{genfit}(\tau, \rho_i, \text{guess}, \Pi)$$

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για τις 28 τιμές πυκνότητας. Οι προκύπτουσες τιμές επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση του προγράμματος CurveExpert, το οποίο λαμβάνει σαν είσοδο τη μορφή της εξίσωσης και τα ζεύγη τιμών π, τ και επιστρέφει τις τιμές των ζητούμενων συντελεστών (εδώ ρ_i) καθώς και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης r , που αποτελεί μέτρο του πόσο καλά προσαρμόζονται τα ζεύγη τιμών στη συγκεκριμένη συνάρτηση. Κατ'αυτόν τον τρόπο προέκυψε η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για το σύνολο των εξεταζόμενων τιμών πυκνότητας του σχήματος 4.2.2. Στις τιμές αυτές παρεμβλήθηκε η πρωτότυπη μορφή της συνάρτησης $\psi(\rho_R)$ χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CurveExpert, δίνοντας σαν είσοδο τις τιμές ψ_{calc} , τις αντίστοιχες τιμές της πυκνότητας και τη μορφή της εξ. 3.4.12 και λαμβάνοντας σαν έξοδο τις τιμές των συντελεστών a, b, c .

$$\psi = \frac{1}{\rho_R^{3/2}} \frac{1 + \rho_R^8}{1 + a \rho_R^8} + (\rho_R - 1)^2 [b + c(\rho_R - 1)^2] \quad (\text{εξ. 3.4.12})$$



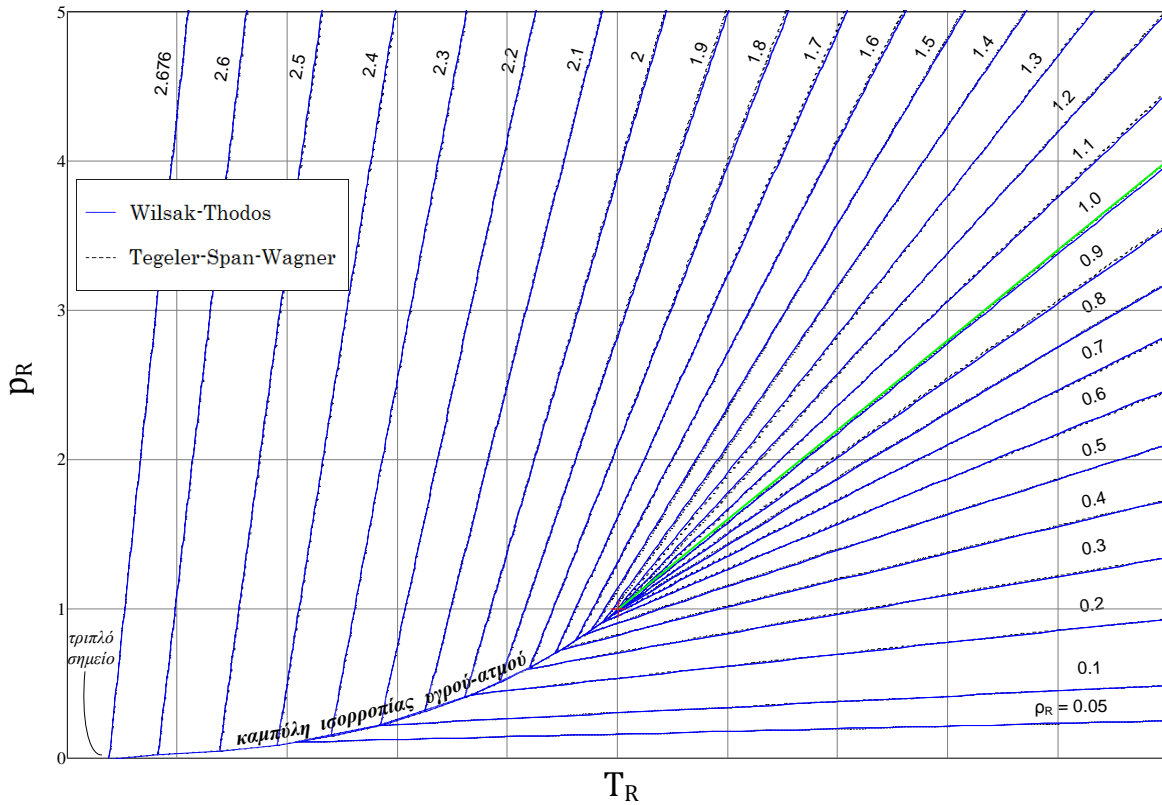
Σχήμα 4.2.2: Η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για 28 τιμές πυκνότητας ($0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$).



Σχήμα 4.2.3: Η προσαρμογή της νέας $\psi(\rho_R)$ στις τιμές ψ_{calc} .

Οι τελικές τιμές των συντελεστών καθορίστηκαν ως $a = 5.0140077$, $b = 0.84141826$ και $c = -0.047391525$. Η προσαρμογή της συνάρτησης $\psi(\rho_R)$ με τους νέους συντελεστές a, b, c στις τιμές ψ_{calc} παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2.3.

Η μελέτη για τον επαναπροσδιορισμό των συντελεστών της παραμέτρου ψ περιορίστηκε σε τιμές θερμοκρασίας από το τριπλό σημείο έως 3 φορές την κρίσιμη θερμοκρασία ($T_R = 3$) και σε τιμές ανηγμένης πίεσης μεταξύ κρίσιμου σημείου και $p_R = 5$. Στο εύρος αυτό και χρησιμοποιώντας τους νέους συντελεστές a, b, c , η εξίσωση Wilsak-Thodos παρουσιάζει μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση $\text{Avg. AD} = 0.417\%$ και μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση $\text{Max. AD} = 1.335\%$, η οποία εμφανίζεται στην υψηλότερη τιμή ανηγμένης πυκνότητας $\rho_R = 2.676$. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα αποτελέσματα αυτά είναι σαφώς βελτιωμένα σε σχέση με τα αποτελέσματα της Wilsak-Thodos πριν τον επαναπροσδιορισμό των συντελεστών της παραμέτρου ψ , γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη μακροσκοπική παρατήρηση του παρακάτω συγκριτικού διαγράμματος.



Σχήμα 4.2.4: Ισομετρικές καμπύλες στην εξεταζόμενη περιοχή, υπολογισμένες από τη βελτιωμένη καταστατική εξίσωση Wilsak-Thodos και την εξίσωση Tegeler-Span-Wagner.

4.3 Πειραματισμός πάνω σε διάφορες μορφές συναρτήσεων α και ψ της εξίσωσης Wilsak-Thodos

Στη βάση των παρατηρήσεων πάνω στην αλγεβρική μορφή της εξίσωσης Wilsak-Thodos, που περιγράφηκαν στην ενότητα 3.4, επιχειρήθηκαν μια σειρά από πειραματισμούς στην προσπάθεια να βρεθούν λειτουργικότερες μορφές των συναρτήσεων της πυκνότητας που αυτή περιέχει. Δεδομένης της επιδίωξης όσο το δυνατόν απλούστερων σχέσεων για τις παραμέτρους της καταστατικής εξίσωσης, είναι εύλογη η διατήρηση της συνάρτησης $\beta(\rho_R)$ στην πολύ απλή, κυβική μορφή της. Έτσι, αναζητήθηκαν τροποποιημένες συναρτήσεις α, ψ , έστω $\alpha'(\rho_R), \psi'(\rho_R)$, οι οποίες να δίνουν ικανοποιητικά ακριβή αποτελέσματα κατά επίλυση της εξίσωσης και παράλληλα να επιτρέπουν την επέκταση της με ικανοποιητική ακρίβεια στα υπόλοιπα εξεταζόμενα μέσα (HFC-134a, HFC-143a, HFC-125).

Κάνοντας την απλοποιητική υπόθεση ότι οι ουσίες συμπεριφέρονται σαν ιδανικά αέρια στις χαμηλές πυκνότητες και στη βάση των παρακάτω περιορισμών που τίθενται για την εξίσωση Wilsak-Thodos, εξετάστηκε η μορφή της εξ. 4.3.1 για τη συνάρτηση $\alpha'(\rho_R)$.

$$\lim_{\rho_R \rightarrow 0} \alpha = \frac{\rho_R}{z_c} \quad (\text{εξ. 3.4.7})$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \rho_R/z_c} \beta = 0 \quad (\text{εξ. 3.4.8})$$

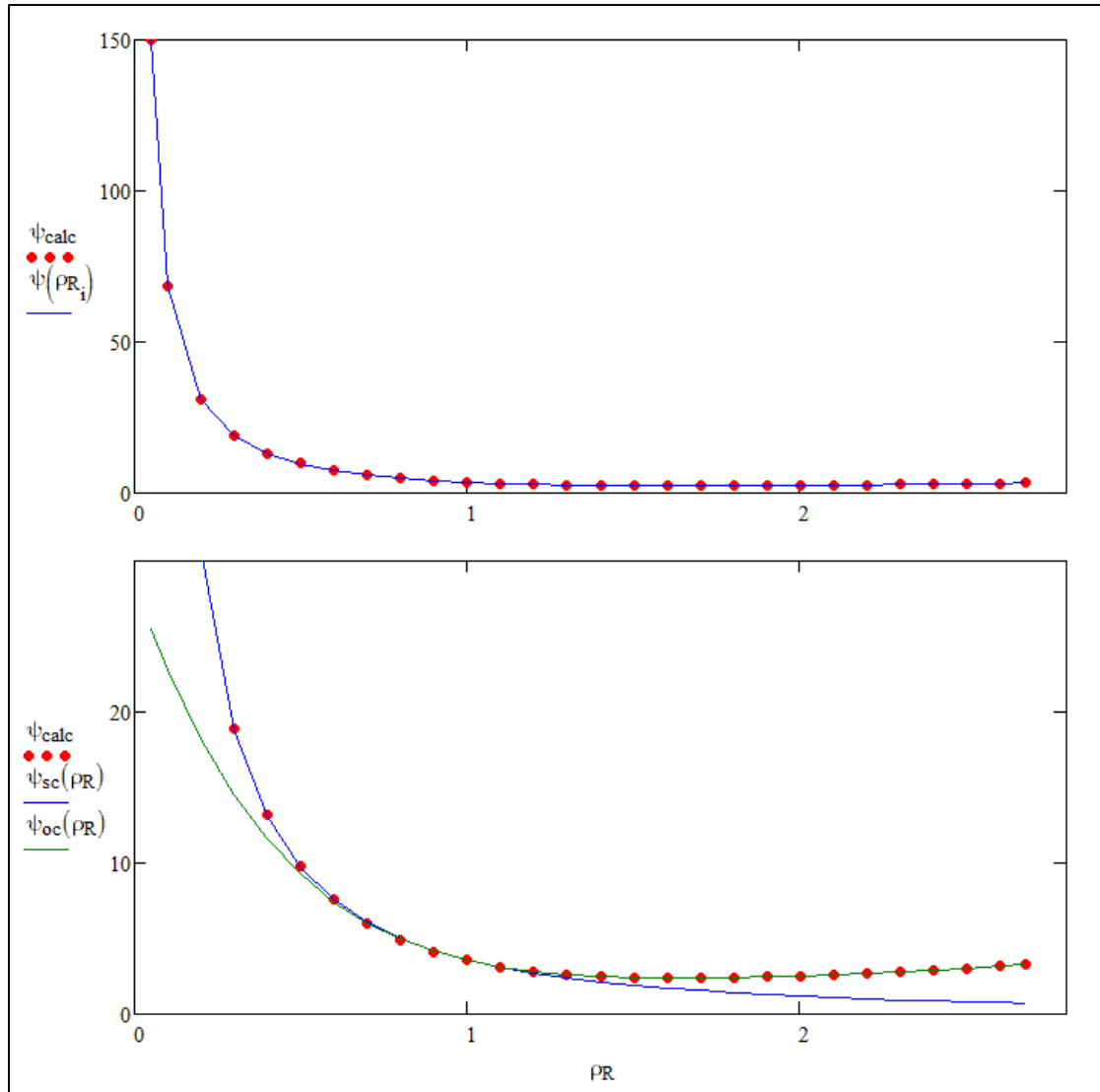
$$\lim_{\alpha \rightarrow \rho_R/z_c} \beta\psi = 0 \quad (\text{εξ. 3.4.9})$$

$$\alpha'(\rho_R) = \rho_R/z_c \quad (\text{εξ. 4.3.1})$$

Για την προσαρμογή της εξίσωσης στα δεδομένα της Tegeler-Span-Wagner ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία με αυτήν που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Αφού αντλήθηκαν τα ακριβή ζεύγη τιμών π, τ (διανύσματα ρ_i, τ_i) από την πολυπαραμετρική εξίσωση, διατυπώθηκε η παρακάτω τροποποιημένη εξίσωση Wilsak-Thodos και υπολογίστηκαν οι τιμές της παραμέτρου ψ_{calc} (ψ) με την εντολή 'genfit', για κάθε τιμή πυκνότητας.

$$\pi(\tau, \psi) := \frac{\rho_R}{z_c} \cdot \tau + \rho_R^3 \cdot \left(\psi + \frac{\tau}{\tau + 1} \right) \cdot \frac{\tau}{\tau + 1}$$

Η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για το σύνολο των εξεταζόμενων τιμών πυκνότητας παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3.1. Στις τιμές αυτές παρεμβλήθηκαν διάφορες μορφές συναρτήσεων $\psi'(\rho_R)$ χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CurveExpert, δίνοντας σαν είσοδο τις τιμές ψ_{calc} , τις αντίστοιχες τιμές της πυκνότητας και την υπό δοκιμή συνάρτηση, σε κάθε περίπτωση. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών υπολογιζόταν η ακρίβεια της τελικής εξίσωσης. Με κριτήριο την ακρίβεια αυτή αλλά και την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απλότητα της $\psi'(\rho_R)$, επιλέχθηκε η μορφή της εξ. 4.3.2.



Σχήμα 4.3.1: Η κατανομή των τιμών ψ'_{calc} για 28 τιμές πυκνότητας ($0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$) και η προσαρμογή της νέας $\psi'(\rho_R)$ στις τιμές ψ'_{calc} .

$$\psi' = \frac{1}{k_1 + k_2 \rho_R + k_3 \rho_R^2} \quad , \rho_R \leq 1$$

$$\psi' = l_1 + l_2 \rho_R + \frac{l_3}{\rho_R^2} \quad , \rho_R > 1 \quad (\text{εξ. 4.3.2})$$

Ar	1	2	3
k	-0,0005079	0,1366433	0,1401618
l	-1,6282837	1,6404268	3,5662875

Πίνακας 4.3.1: Οι συντελεστές της εξ. 4.3.2.

Στο Σχ. 4.3.1 συμβολίζεται με $\psi'_{sc}(\rho_R)$ η μορφή της $\psi'(\rho_R)$ για υποκρίσιμες πυκνότητες, και αντίστοιχα $\psi'_{oc}(\rho_R)$ για υπερκρίσιμες.

Η τελική εξίσωση στην περίπτωση αυτή παρουσιάζει, στο εξεταζόμενο εύρος ($T_{Rt} \geq T_R \geq 1.7, p_{Rt} \geq p_R \geq 5, 0.05 \geq \rho_R \geq 2.676$) μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση Avg. AD = 1.899% και μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση Max. AD = 5.425%, με τις μεγαλύτερες τιμές αποκλίσεων να εμφανίζονται στην περιοχή του

κρίσιμου σημείου. Τα αποτελέσματα αυτά απέχουν πολύ από το να είναι ικανοποιητικά και υποδεικνύουν το ακατάλληλο της μορφής της εξ. 4.3.1.

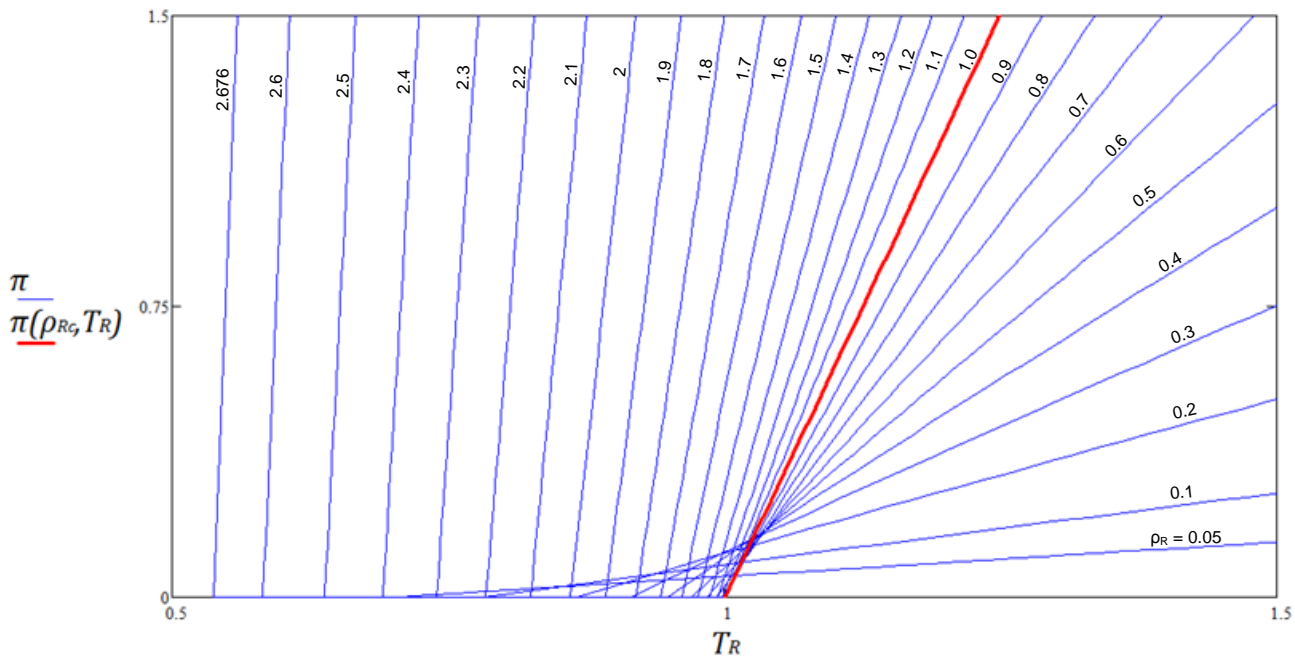
Παρατηρώντας την εξίσωση Wilsak-Thodos διαπιστώνεται ότι:

$$\lim_{\rho_R \rightarrow 0} \pi = \alpha \tau \quad (\text{εξ. 4.3.3})$$

Εφορμώντας από τη συνθήκη αυτή, τίθεται:

$$\alpha''(\rho_R) = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T_R} \right)_{\rho_R} \quad (\text{εξ. 4.3.4})$$

Η θεώρηση αυτή πρακτικά σημαίνει ότι η συνάρτηση α'' παίρνει για κάθε πυκνότητα την τιμή της κλίσης κάθε ισομετρικής καμπύλης στη κατάσταση κορεσμού. Η επιλογή αυτή δικαιολογείται και από τη γραμμικότητα που παρουσιάζουν οι ισομετρικές καμπύλες πυκνότητας στο διάγραμμα $\pi \div T_R$, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 4.3.2: Ισομετρικές καμπύλες πυκνότητας σε διάγραμμα π και T_R .

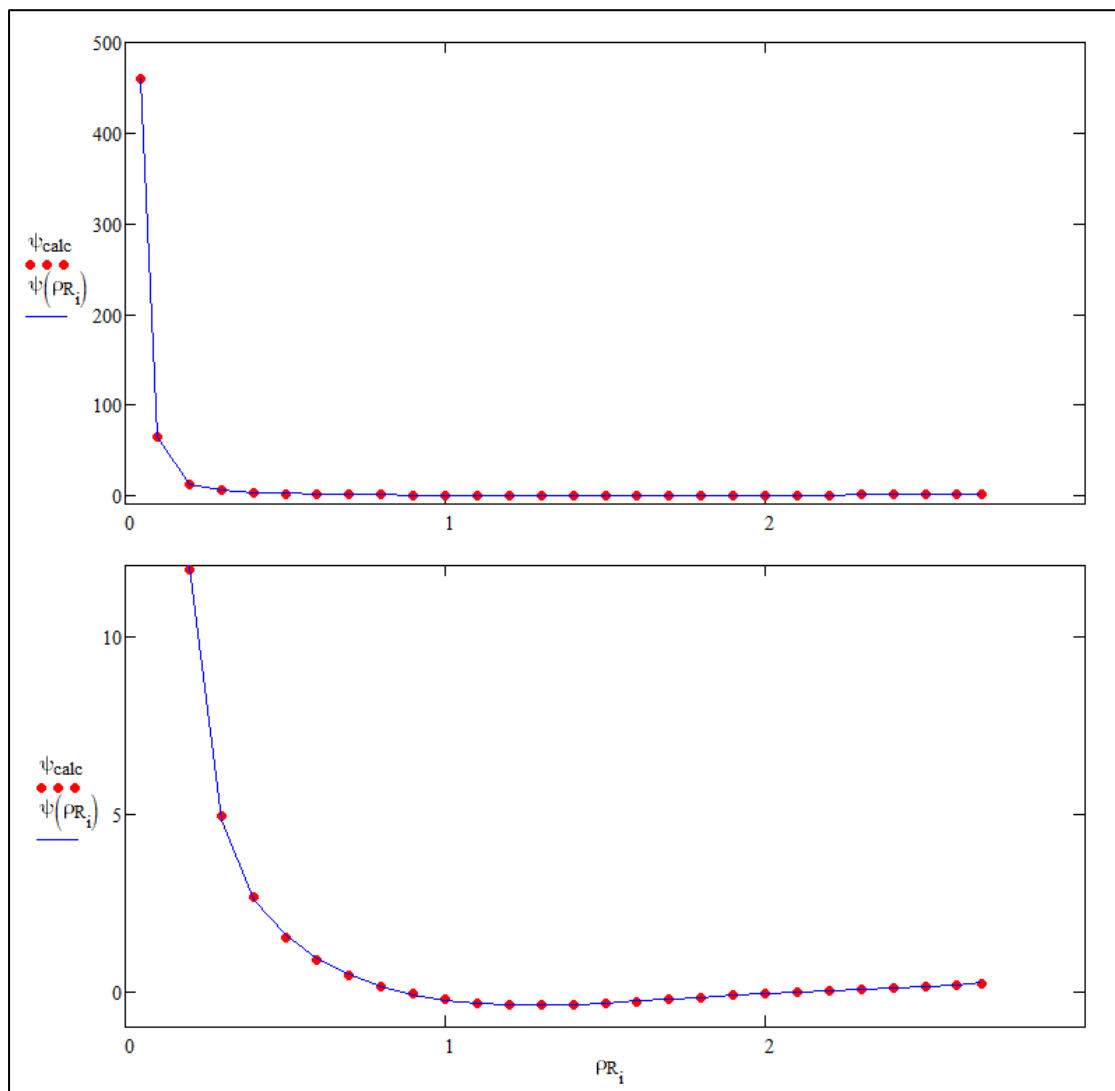
Για την προσαρμογή της νέας εξίσωσης στα δεδομένα του ακριβούς πολυπαραμετρικού μοντέλου, αντλήθηκαν τα ζεύγη τιμών π, τ από αυτό και διατυπώθηκε η παρακάτω τροποποιημένη εξίσωση Wilsak-Thodos. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι τιμές της παραμέτρου ψ_{calc} (psi) για κάθε τιμή πυκνότητας, όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες περιπτώσεις.

$$f_{\pi}(\rho_R, t) := p_R(\rho_R, t) - p_{Rs}(\rho_R)$$

$$\alpha_s(\rho_R, t) := \frac{d}{dt} f_{\pi}(\rho_R, t)$$

$$\pi(\tau, \text{psi}) := \alpha_s(\rho_R, T_{Rs}) \cdot \tau + \rho_R^3 \left(\text{psi} + \frac{\tau}{\tau + 1} \right) \cdot \frac{\tau}{\tau + 1}$$

Η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για το σύνολο των εξεταζόμενων τιμών πυκνότητας παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Στις τιμές αυτές παρεμβλήθηκαν διάφορες μορφές συναρτήσεων $\psi''(\rho_R)$ χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CurveExpert, δίνοντας σαν είσοδο τις τιμές ψ_{calc} , τις αντίστοιχες τιμές της πυκνότητας και την υπό δοκιμή συνάρτηση, σε κάθε περίπτωση. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών υπολογιζόταν η ακρίβεια της τελικής εξίσωσης. Με κριτήριο την ακρίβεια αυτή αλλά και την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απλότητα της $\psi''(\rho_R)$, επιλέχθηκε η μορφή της εξ. 4.3.5. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, οι μεγάλες τιμές της παραμέτρου στην περιοχή των χαμηλών πυκνοτήτων, σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη απαιτούμενη ακρίβεια στον υπολογισμό της παραμέτρου στην υπερκρίσιμη περιοχή, λόγω της κυβικής ρίζας της πυκνότητας, καθιστούν αδύνατη την παρεμβολή των ψ_{calc} με μία μόνο, απλή συνάρτηση.



Σχήμα 4.3.3: Η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για 28 τιμές πυκνότητας ($0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$) και η προσαρμογή της νέας $\psi''(\rho_R)$ στις τιμές ψ_{calc} .

$$\psi'' = \frac{1}{k_1 + k_2 \rho_R + k_3 \rho_R^2} \quad , \rho_R \leq 0.5$$

$$\psi'' = l_0 + l_1 \rho_R + l_2 \rho_R^2 + l_3 \rho_R^3 + l_4 \rho_R^4 \quad , \rho_R > 0.5 \quad (\text{εξ. 4.3.5})$$

Ar	0	1	2	3	4
k	-	0,002624	-0,147215	2,763355	-
l	6,962387	-16,538263	13,296644	-4,517237	0,563289

Πίνακας 4.3.2: Οι συντελεστές της εξ. 4.3.5.

Η τελική εξίσωση στην περίπτωση αυτή παρουσιάζει, στο εξεταζόμενο εύρος ($T_{Rt} \geq T_R \geq 1.7, p_{Rt} \geq p_R \geq 5, 0.05 \geq \rho_R \geq 2.676$) μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση Avg. AD = 0.783% και μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση Max. AD = 4.505%, η οποία εμφανίζεται στην υψηλότερη τιμή ανηγμένης πυκνότητας $\rho_R = 2.676$. Τα αποτελέσματα αυτά, αν και σχετικά βελτιωμένα, δεν είναι ικανοποιητικά και υποδεικνύουν το ακατάλληλο της μορφής της εξ. 4.3.4.

Καθ' υπόδειξη των αποτελεσμάτων των προηγούμενων περιπτώσεων, οι πρωτότυπες συναρτήσεις α, β διατηρήθηκαν απaráλλακτες και διατυπώθηκε μια κατά το δυνατόν απλούστερης μορφής συνάρτηση $\psi'''(\rho_R)$, για την προσαρμογή της εξίσωσης στα δεδομένα της εξίσωσης Tegeler-Span-Wagner. Διατυπώνοντας την εξίσωση και επιλύοντάς την ως προς την παράμετρο psi, όπως στην περίπτωση του επαναπροσδιορισμού των παραμέτρων της συνάρτησης $\psi(\rho_R)$ της προηγούμενης ενότητας, προέκυψε η κατανομή των ψ_{calc} για κάθε πυκνότητα. Η βέλτιστη παρεμβολή στην κατανομή αυτή προέκυψε έπειτα από δοκιμές ως κάτωθι:

$$\psi''' = k_1 k_2^{\rho_R} \rho_R^{k_3} \quad , \rho_R \leq 0.5$$

$$\psi''' = l_0 + l_1 \rho_R + l_2 \rho_R^2 + l_3 \rho_R^3 + l_4 \rho_R^4 \quad , \rho_R > 0.5 \quad (\text{εξ. 4.3.6})$$

Ar	0	1	2	3	4
k	-	2,788263	0,273543	-1,042452	-
l	9,957007	-21,668119	17,106860	-5,716079	0,723786

Πίνακας 4.3.3: Οι συντελεστές της εξ. 4.3.6.

Οι δοκιμές για τον προσδιορισμό της μορφής της συνάρτησης ψ''' πραγματοποιήθηκαν για τιμές θερμοκρασίας από το τριπλό σημείο έως την τιμή $T_R = 1.7$ και για ανηγμένη πίεση μεταξύ κρίσιμου σημείου και $p_R = 5$. Στο εύρος αυτό, χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση της εξ. 4.3.6, η εξίσωση Wilsak-Thodos παρουσιάζει μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση Avg. AD = 0.252% και μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση Max. AD = 1.122%, με τις μεγαλύτερες αποκλίσεις να εμφανίζονται στην περιοχή του κρίσιμου σημείου. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σαφώς βελτιωμένα σε σχέση με τα αποτελέσματα της πρωτότυπης εξίσωσης Wilsak-Thodos. Μάλιστα, αν αφαιρεθεί η στενή περιοχή του κρίσιμου σημείου, η εξίσωση θα μπορούσε, με επαναπροσδιορισμό των συντελεστών της, να δώσει ακόμη καλύτερα αποτελέσματα.

Οι παραπάνω μορφές δοκιμάστηκαν για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων p, ρ, T των μελετώμενων ψυκτικών μέσων. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι διαδικασίες υπολογισμού των συντελεστών των εξεταζόμενων μορφών παρουσίαζαν προβλήματα σύγκλισης και απαιτούνταν τροποποιήσεις που εξειδίκευαν την τελική εξίσωση στο υπόψη μέσο. Σε κάθε περίπτωση, τα τελικά αποτελέσματα των εν λόγω εξισώσεων κατά την εφαρμογή τους στα ψυκτικά μέσα δεν ήταν ικανοποιητικά και δεν παρουσίαζαν ενιαία συμπεριφορά.

4.4 Η τροποποιημένη εξίσωση Wilsak-Thodos

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η επέκταση της καταστατικής εξίσωσης Wilsak-Thodos σε τρία διαδεδομένα ψυκτικά μέσα, το HFC-134a, το HFC-143a και το HFC-125. Για το σκοπό αυτό, η εξίσωση δοκιμάστηκε κατ'αρχάς χωρίς τροποποιήσεις στον υπολογισμό των ιδιοτήτων p, ρ, T των μελετώμενων ψυκτικών μέσων. Για τον καθορισμό των συντελεστών a, b, c της παραμέτρου ψ χρησιμοποιήθηκε η σύγχρονη πολυπαραμετρική καταστατική εξίσωση των Roth-Baehr για το HFC-134a και οι εξισώσεις των Lemmon-Jacobsen για το HFC-143a και το HFC-125, κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν που περιγράφεται στην ενότητα 4.2.

Τα αποτελέσματα της παραπάνω διαδικασίας δεν ήταν ικανοποιητικά καθώς οι διαδικασίες υπολογισμού των συντελεστών της εξίσωσης $\psi(\rho_R)$ παρουσίαζαν προβλήματα σύγκλισης, και όταν τελικά συνέκλιναν, η τελική εξίσωση έδινε αποτελέσματα που ήταν πολύ μακριά από την πραγματικότητα. Για το λόγο αυτό, αναζητήθηκαν λειτουργικές τροποποιημένες συναρτήσεις α, β, ψ και έγιναν δοκιμές με διάφορες μορφές, οι πιο αξιολογούμενες από τις οποίες παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η παρατήρηση της συμπεριφοράς των δοκιμαστικών αυτών εξισώσεων κατήυθυναν τη μελέτη στην τροποποίηση μόνο της συνάρτησης της παραμέτρου ψ , και μάλιστα χρησιμοποιώντας σαν αφετηρία την πρωτότυπη συνάρτηση $\psi(\rho_R)$, επιδιώκοντας πάντα την διατήρησή της σε όσο το δυνατόν απλούστερη μορφή.

Οι σύγχρονες πολυπαραμετρικές καταστατικές εξισώσεις των μελετώμενων ψυκτικών μέσων διατυπώθηκαν στο περιβάλλον του λογισμικού Mathcad ως εξής:

HFC-134a(εξ. 2.3.24):

$$\alpha(\delta, \tau) := \sum_{i=1}^8 (a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i}) + \exp(-\delta) \left[\sum_{i=9}^{11} (a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i}) \right] + \exp(-\delta^2) \cdot \sum_{i=12}^{17} (a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i}) \dots \\ + \exp(-\delta^3) \cdot \sum_{i=18}^{20} (a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i}) + \exp(-\delta^4) \cdot (a_{21} \cdot \tau^{t_{21}} \cdot \delta^{d_2})$$

HFC-143a(εξ. 2.4.15):

$$\alpha(\delta, \tau) := \sum_{k=1}^5 (N_k \cdot \delta^{i_k} \cdot \tau^{j_k}) + \sum_{k=6}^{17} (N_k \cdot \delta^{i_k} \cdot \tau^{j_k} \cdot \exp(-l_k))$$

HFC-125(εξ. 2.5.20):

$$\alpha(\delta, \tau) := \sum_{i=1}^5 (N_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i}) + \sum_{i=6}^{15} (N_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \cdot \exp(-\delta^{l_i})) + \sum_{i=16}^{18} (N_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \cdot \exp(-\delta^{l_i}) \cdot \exp(-\tau^{m_i}))$$

Υπενθυμίζεται ότι $\delta = \rho_R = \rho/\rho_c$ και $\tau = 1/T_R = \tau_c/\tau$. Η πίεση υπολογίζεται σαν συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz από την ακόλουθη σχέση:

$$p(\delta, \tau) := \frac{Rm}{10^2} \cdot \frac{T_c}{\tau} \cdot \delta \cdot \rho_c \cdot (1 + \delta \cdot \alpha_\delta(\delta, \tau))$$

$Rm=R/M$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων προς το μοριακό βάρος της εκάστοτε ουσίας και α_δ η μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς την πυκνότητα. Τα απαραίτητα για τους υπολογισμούς χαρακτηριστικά του κάθε ψυκτικού μέσου (μοριακό βάρος M , κρίσιμη τιμή συντελεστή συμπίεσότητας z_c , τιμές p, ρ, T στο κρίσιμο και στο τριπλό σημείο) αντλήθηκαν από τις σχετικές δημοσιεύσεις.

Για δεδομένη θερμοκρασία, η τάση ατμών και οι πυκνότητες κορεσμένου υγρού και ατμού υπολογίστηκαν από την επίλυση του συστήματος των εξ. 2.2.11 – 2.2.13, το καλούμενο “κριτήριο του Maxwell”.

$$\frac{p_s}{\rho' RT} = 1 + \delta' \alpha_\delta^r(\delta', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.11})$$

$$\frac{p_s}{\rho'' RT} = 1 + \delta'' \alpha_\delta^r(\delta'', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.12})$$

$$\frac{p_s}{RT} \left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'} \right) - \ln \left(\frac{\rho'}{\rho''} \right) = \alpha^r(\delta', \tau) - \alpha^r(\delta'', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.13})$$

Στη συνέχεια, οι πολυπαραμετρικές εξισώσεις επιλύθηκαν ως προς την πίεση, θεωρώντας ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία, για 28 διαφορετικές τιμές πυκνότητας στο διάστημα $0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$ και σε ορισμένα εύρη θερμοκρασίας και πίεσης. Τα αποτελέσματα των επιλύσεων διατυπώθηκαν, έπειτα από αδιαστατοποίηση, σε σύγκριση με τις τιμές των ιδιοτήτων στην κατάσταση κορεσμού, στη μορφή $\pi = p_{Rexp} - p_{RS}$ και $\tau = T_{Rexp} - T_{RS}$.

Για την εξεύρεση μίας λειτουργικής, γενικεύσιμης συνάρτησης για την παράμετρο ψ , έστω $\psi^*(\rho_R)$, χρησιμοποιήθηκε η ενσωματωμένη εντολή ‘genfit’ του Mathcad. Η εντολή αυτή χρησιμοποιήθηκε, κατά γενικό τρόπο, ως εξής: Έστω ρ το διάλυμα τιμών του ανηγμένου μεγέθους $\pi = p_{Rexp} - p_{RS}$ και τ το αντίστοιχο διάλυμα θερμοκρασιών $\tau = T_R - T_{RS}$ που υπολογίστηκε από την εξίσωση Tegeler-Span-Wagner για 100 σημεία κατά μήκος μίας ισομετρικής καμπύλης πυκνότητας. Διατυπώνεται η εξίσωση Wilsak-Thodos, διατηρώντας τις πρωτότυπες μορφές των συναρτήσεων $\alpha(\rho_R)$, $\beta(\rho_R)$.

$$\alpha = \frac{1}{z_c \rho_R + 1} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\rho_R}{\rho_R + 1} (1 + \rho_R + \rho_R^2) \right] \quad (\text{εξ. 3.4.10})$$

$$\beta = \rho_R^3 \quad (\text{εξ. 3.4.11})$$

Στη θέση της συνάρτησης $\psi(\rho_R)$ θεωρείται η παράμετρος ψ και η εξίσωση διατυπώνεται ως εξής:

$$\pi(\tau, \psi) := \alpha(\rho_R) \cdot \tau + \beta(\rho_R) \cdot \left(\psi + \frac{\tau}{\tau + 1} \right) \cdot \frac{\tau}{\tau + 1}$$

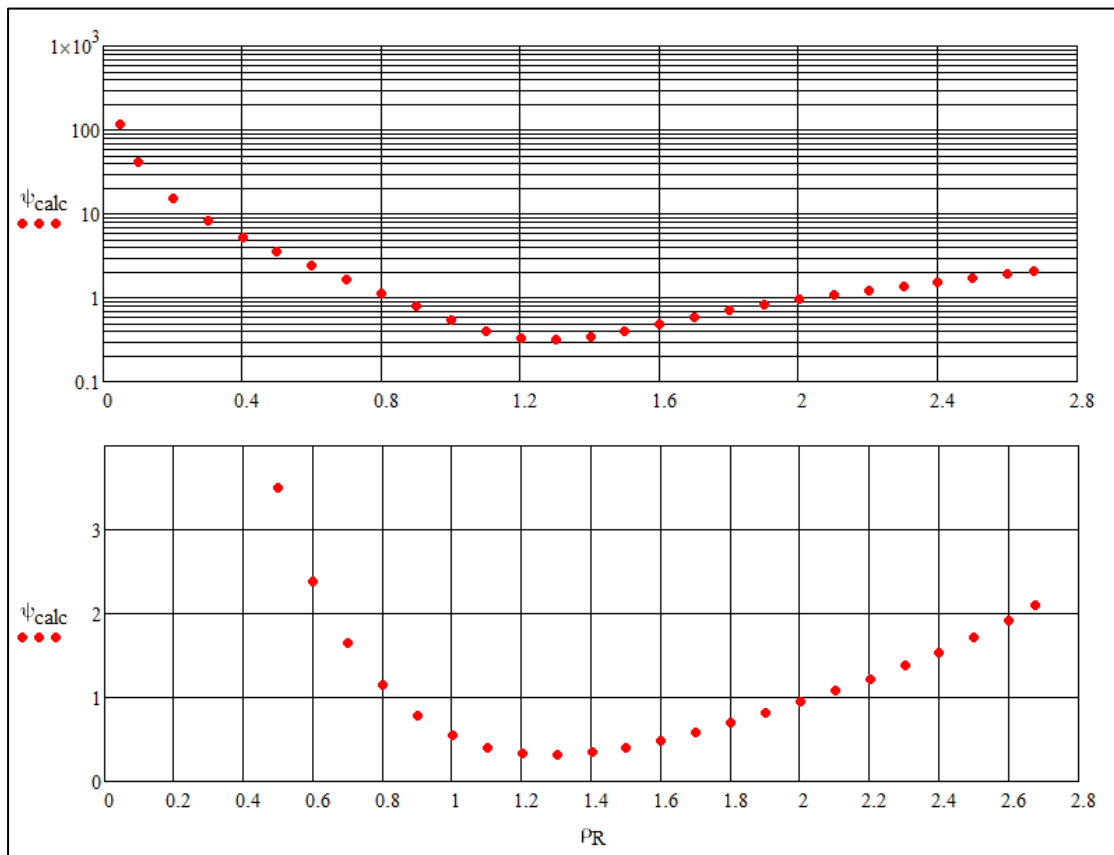
Φυσικά, στο συγκεκριμένο υπολογισμό λαμβάνεται η τιμή ρ_R της συγκεκριμένης ισομετρικής. Στη συνέχεια λαμβάνεται η διανυσματική συνάρτηση

$$\Pi(\tau, \text{psi}) := \text{stack}(\pi(\tau, \text{psi}), \nabla_{\text{psi}}\pi(\tau, \text{psi}))$$

που αποτελείται από τη δεδομένη συνάρτηση και τις μερικές της παραγώγους. Η εντολή 'genfit' λαμβάνει σαν είσοδο τα διανύσματα ρ_i , taf , τη διανυσματική συνάρτηση Π , καθώς και μία αρχική εκτίμηση (guess) για να εκκινήσει η διαδικασία προσδιορισμού της παραμέτρου psi .

$$\text{parameter} := \text{genfit}(\text{taf}, \rho_i, \text{guess}, \Pi)$$

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για τις 28 τιμές πυκνότητας ($0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$) σε κάθε μέσο. Οι προκύπτουσες τιμές επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση του προγράμματος CurveExpert, το οποίο λαμβάνει σαν είσοδο τη μορφή της εξίσωσης και τα ζεύγη τιμών π, τ και επιστρέφει τις τιμές των ζητούμενων συντελεστών (εδώ psi) καθώς και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης r , που αποτελεί μέτρο του πόσο καλά προσαρμόζονται τα ζεύγη τιμών στη συγκεκριμένη συνάρτηση. Κατ'αυτόν τον τρόπο προέκυψε η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για το σύνολο των εξεταζόμενων τιμών πυκνότητας, για κάθε μέσο, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά για το αργόν στο ακόλουθο σχήμα. Για τις κατανομές των τιμών ψ_{calc} των ψυκτικών μέσων, ο αναγνώστης παραπέμπεται στα σχήματα Σχ. II.2.1-II.2.3 του Παραρτήματος 2.



Σχήμα 4.4.1: Η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για το αργόν.

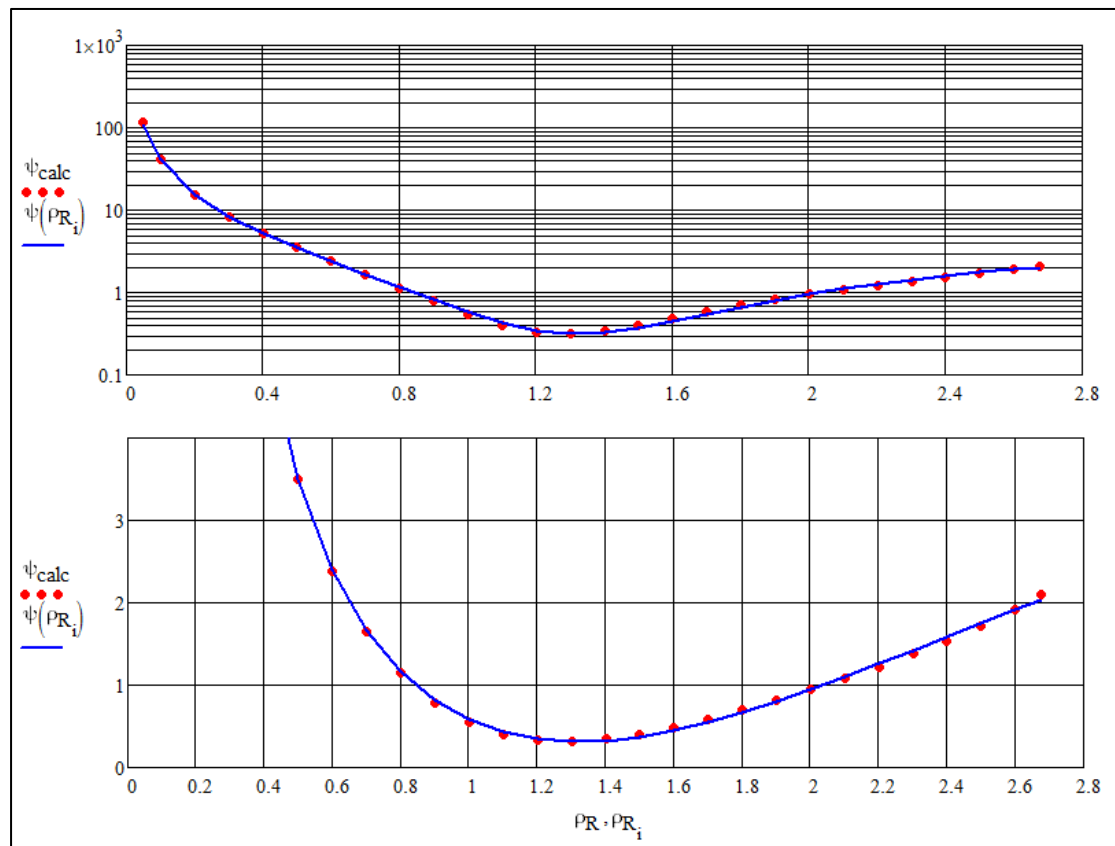
Στις κατανομές αυτές παρεμβάλλονταν δοκιμαστικά τροποποιημένες μορφές της συνάρτησης $\psi(\rho_R)$ χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CurveExpert, δίνοντας σαν είσοδο τις τιμές ψ_{calc} , τις αντίστοιχες τιμές της πυκνότητας και την εκάστοτε μελετώμενη μορφή της συνάρτησης και λαμβάνοντας σαν έξοδο τις τιμές των συντελεστών της. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε παράλληλα σε όλα τα εξεταζόμενα μέσα, ώστε να διατυπωθεί μια συνάρτηση $\psi^*(\rho_R)$ η οποία να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε όλα τα μέσα. Η τελική μορφή της συνάρτησης αυτής είναι:

$$\psi^*(\rho_R) = \frac{a^2}{\rho_R^b} + (c \rho_R - 1)^2 [e(\rho_R - 1)^2 - d] \quad (\text{εξ. 4.4.1})$$

Ουσία	a	b	c	d	e
Ar	1,276008	1,395165	0,150312	1,454771	2,126209
HFC-134a	2,039074	1,354090	0,151881	3,171111	3,193547
HFC-143a	1,875653	1,412674	0,163994	2,978745	3,099719
HFC-125	1,956348	1,282910	0,125421	2,356942	3,065138

Πίνακας 4.4.1: Οι συντελεστές της εξ. 4.4.1.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η προσαρμογή της $\psi^*(\rho_R)$ στις τιμές ψ_{calc} για το αργόν. Για την προσαρμογή της εξίσωσης στα μελετώμενα ψυκτικά μέσα, ο αναγνώστης παραπέμπεται στα Σχ. Π.2.4-Π.2.6 του Παραρτήματος 2.



Σχήμα 4.4.2: Η προσαρμογή της $\psi^*(\rho_R)$ στις τιμές ψ_{calc} του αργού.

Η τροποποιημένη καταστατική εξίσωση Wilsak-Thodos που προκύπτει τελικά είναι:

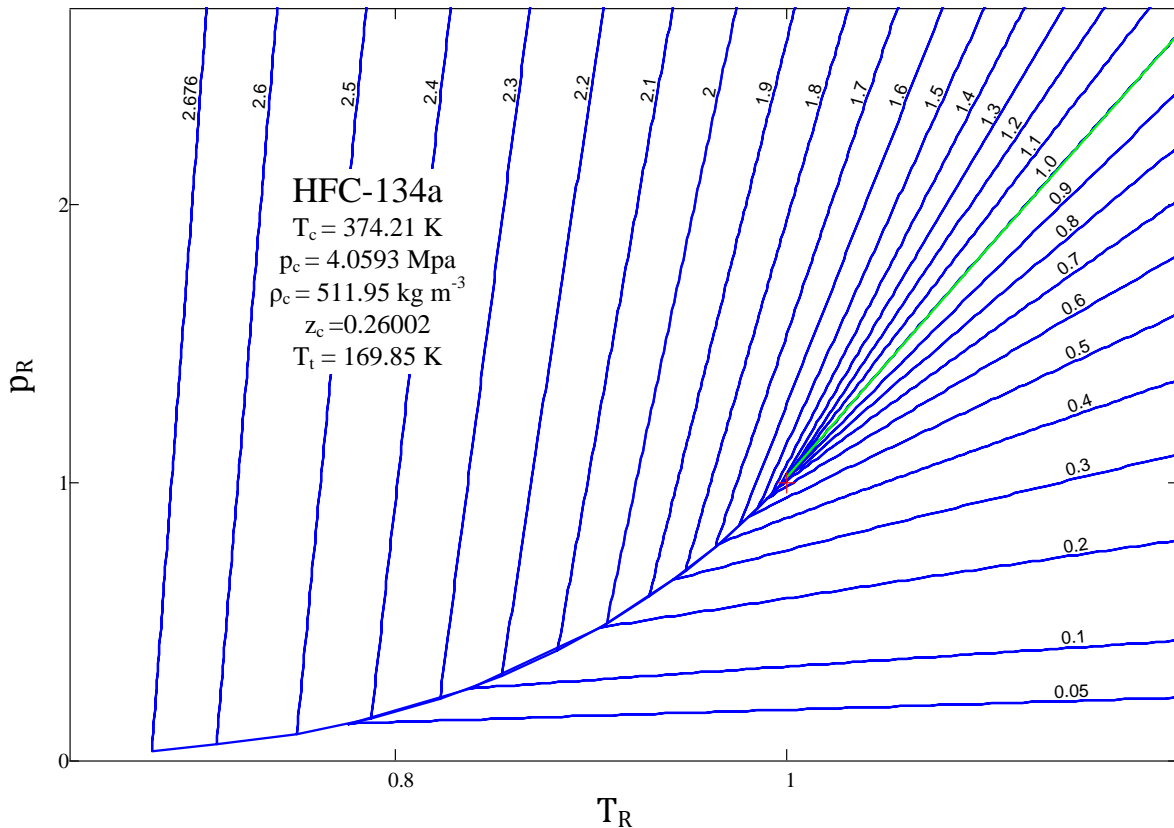
$$\pi = \alpha\tau + \beta \left[\psi^* + \frac{\tau}{\tau + 1} \right] \frac{\tau}{\tau + 1} \quad (\text{εξ. 4.4.2})$$

Η απόκλιση της εξίσωσης αυτής από τις πολυπαραμετρικές εξισώσεις στα αντίστοιχα εύρη παρουσιάζονται για κάθε μέσο στον παρακάτω πίνακα.

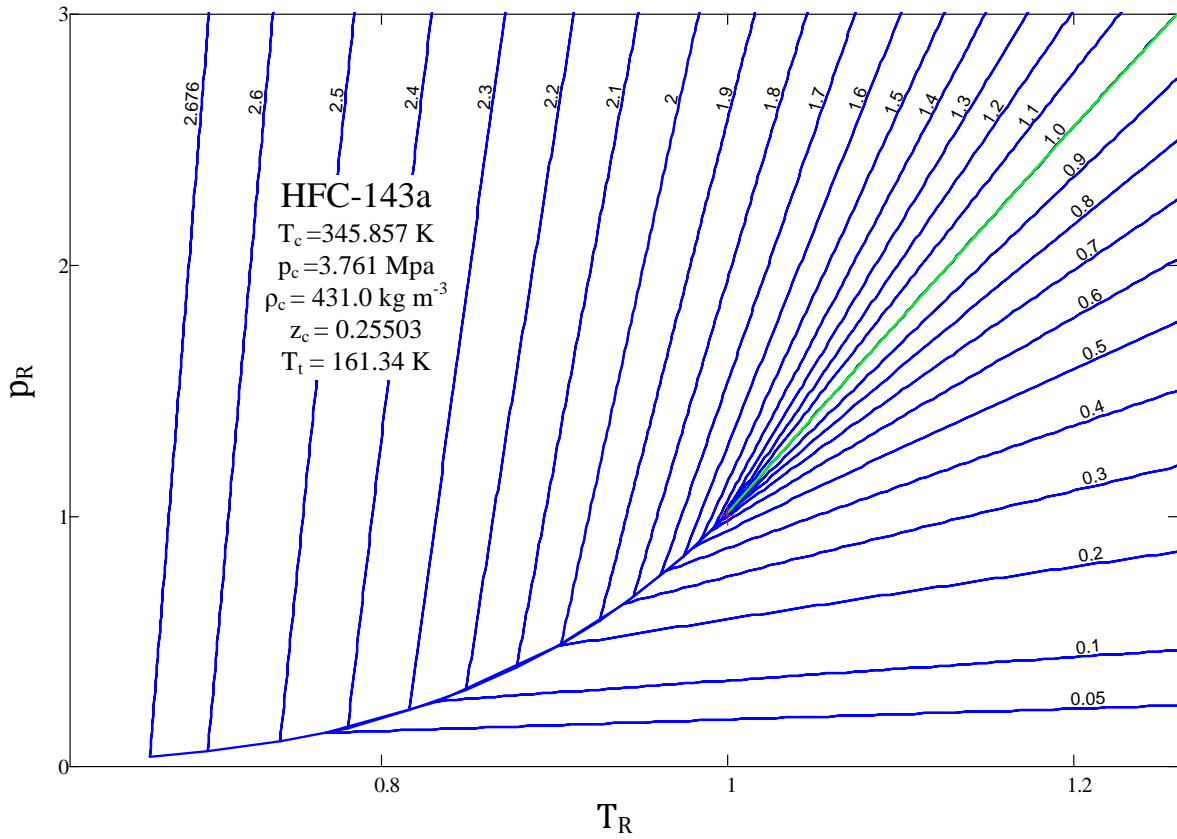
Ουσία	Εύρος T_R	Εύρος p_R	Avg. AD	Max. AD
Ar	$0.54 \leq T_R \leq 2.00$	$p_R < 6.3$	0.492%	2.554%
HFC-134a	$0.68 \leq T_R \leq 1.20$	$p_R < 2.7$	0.654%	2.097%
HFC-143a	$0.67 \leq T_R \leq 1.30$	$p_R < 3.0$	0.680%	2.021%
HFC-125	$0.65 \leq T_R \leq 1.50$	$p_R < 4.5$	0.722%	2.398%

Πίνακας 4.4.2: Το εύρος εφαρμογής της τροποποιημένης καταστατικής εξίσωσης Wilsak-Thodos και οι αποκλίσεις της για κάθε μέσο.

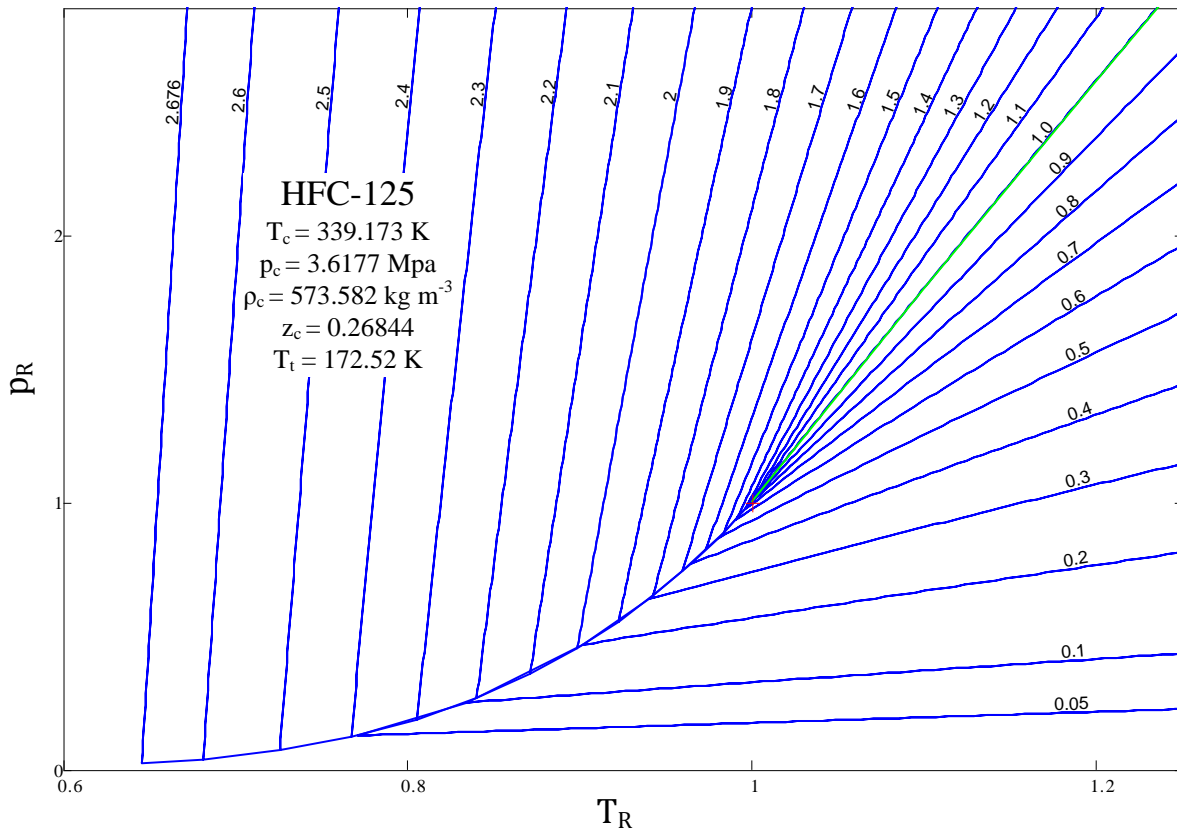
Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται ισομετρικές καμπύλες πυκνότητας για κάθε ένα από τα τρία εξεταζόμενα ψυκτικά μέσα, υπολογισμένες με την τροποποιημένη εξίσωση Wilsak Thodos που προτείνεται.



Σχήμα 4.4.3: Ισομετρικές καμπύλες για το HFC-134a υπολογισμένες με την τροποποιημένη εξίσωση Wilsak-Thodos.



Σχήμα 4.4.4: Ισομετρικές καμπύλες για το HFC-143a υπολογισμένες με την τροποποιημένη εξίσωση Wilsak-Thodos.



Σχήμα 4.4.5 Ισομετρικές καμπύλες για το HFC-125 υπολογισμένες με την τροποποιημένη εξίσωση Wilsak-Thodos.

4.5 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης είναι ικανοποιητικά. Κατ'αρχάς, επαναπροσδιορίστηκαν οι τιμές των συντελεστών a, b, c της παραμέτρου ψ της καταστατικής εξίσωσης Wilsak-Thodos, με βάση τα νεότερα και ακριβέστερα πειραματικά δεδομένα, και υπολογίστηκαν οι αποκλίσεις της επικαιροποιημένης εξίσωσης. Έπειτα, μελετήθηκαν διάφορες μορφές εξισώσεων για τις παραμέτρους a, b, ψ της εξίσωσης και προτάθηκαν ορισμένες τροποποιήσεις οι οποίες απέφεραν ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Η τελική μορφή της τροποποιημένης εξίσωσης Wilsak-Thodos που προτείνεται, υπολογίζει τις τιμές των ιδιοτήτων p, ρ, T του αργού και τριών επιλεγμένων ψυκτικών μέσων σε εύρος τιμών που καλύπτει τις συνήθεις εφαρμογές των ουσιών αυτών, αποκλίνοντας από τα αποτελέσματα των πολυπαραμετρικών εξισώσεων λιγότερο από 0.8% κατά μέσο όρο, ενώ η μέγιστη απόκλιση είναι της τάξης του 2%. Να σημειωθεί ότι η εξίσωση αυτή διατηρεί τη απλότητα της πρωτότυπης εξίσωσης Wilsak-Thodos, ενώ επεκτείνεται στον υπολογισμό των ιδιοτήτων των τριών ψυκτικών μέσων με ακρίβεια συγκρίσιμη με αυτήν της αρχικής εξίσωσης.

Κεφάλαιο 5

Μια νέα καταστατική εξίσωση

5.1 Διαδικασία ανάπτυξης της εξίσωσης

Το βασικό γνώρισμα της καταστατικής εξίσωσης Wilsak-Thodos είναι η συγκριτική παρουσίαση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με τις αντίστοιχες τιμές τους στην κατάσταση κορεσμού. Η εξίσωση, όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες ενότητες, συσχετίζει την ανηγμένη πίεση p_R με την ανηγμένη θερμοκρασία T_R , συνδέοντας τις ιδιότητες αυτές με τις τιμές τους στον κορεσμό (p_{Rs}, T_{Rs}) , με τη χρήση των αδιάστατων, ανηγμένων μεγεθών $\pi = p_R - p_{Rs}$ και $\tau = T_R - T_{Rs}$. Η ιδέα αυτή μπορεί να γενικευθεί και σε άλλες μορφές εξισώσεων εκτός της σχέσης της εξ. 3.1.1.

Η λογική της συσχέτισης των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με τις τιμές τους στον κορεσμό μπορεί να επεκταθεί σε σχήματα που περιέχουν δυνάμεις, όπως είναι το εξής:

$$\pi = \kappa(\rho_R)(T_R^\mu - T_{Rs}^\mu) + \lambda(\rho_R)(T_R^\nu - T_{Rs}^\nu)$$

ή

$$p_R - p_{Rs} = \kappa(\rho_R)(T_R^\mu - T_{Rs}^\mu) + \lambda(\rho_R)(T_R^\nu - T_{Rs}^\nu) \quad (\text{εξ. 5.1})$$

Οι παράμετροι $\kappa(\rho_R)$, $\lambda(\rho_R)$ εξαρτώνται από την πυκνότητα και οι εκθέτες μ, ν είναι ακέραιοι αριθμοί.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η επέκταση της καταστατικής εξίσωσης Wilsak-Thodos σε τρία διαδεδομένα ψυκτικά μέσα, το HFC-134a, το HFC-143a και το HFC-125. Έτσι, δοκιμάστηκαν ταυτόχρονα σε όλα τα μελετώμενα μέσα εξισώσεις της παραπάνω μορφής, ώστε να βρεθεί η σχέση που περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις ιδιότητες τους και γενικεύεται με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Για τη διαμόρφωση της νέας εξίσωσης, έγινε και πάλι η απλοποιητική παραδοχή ότι οι πολυπαραμετρικές εξισώσεις που έχουν διατυπωθεί για τα εξεταζόμενα μέσα έχουν ισοδύναμη ισχύ με πειραματικά δεδομένα, κάτι που ισχύει σε ικανοποιητικό βαθμό, καθώς οι εξισώσεις αυτές είναι αποτέλεσμα διεξοδικής ανάλυσης μεγάλου πλήθους δεδομένων από διαφορετικές πηγές: τα αποτελέσματά τους, δε, βρίσκονται εντός του εύρους της τυπικής απόκλισης των περισσότερων μετρήσεων.

Η εξίσωση των Tegeler-Span-Wagner για αργόν, των Roth-Baehr για το HFC-134a και οι εξισώσεις των Lemmon-Jacobsen για το HFC-143a και το HFC-125 διατυπώθηκαν στο περιβάλλον του λογισμικού Mathcad ως εξής:

HFC-134a(εξ. 2.3.24):

$$\alpha(\delta, \tau) := \sum_{i=1}^8 \left(a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \right) + \exp(-\delta) \left[\sum_{i=9}^{11} \left(a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \right) \right] + \exp(-\delta^2) \cdot \sum_{i=12}^{17} \left(a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \right) \dots \\ + \exp(-\delta^3) \cdot \sum_{i=18}^{20} \left(a_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \right) + \exp(-\delta^4) \cdot \left(a_{21} \cdot \tau^{t_{21}} \cdot \delta^{d_2} \right)$$

HFC-143a(εξ. 2.4.15):

$$\alpha(\delta, \tau) := \sum_{k=1}^5 \left(N_k \cdot \delta^{i_k} \cdot \tau^{j_k} \right) + \sum_{k=6}^{17} \left(N_k \cdot \delta^{i_k} \cdot \tau^{j_k} \cdot \exp(-l_k) \right)$$

HFC-125(εξ. 2.5.20):

$$\alpha(\delta, \tau) := \sum_{i=1}^5 \left(N_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \right) + \sum_{i=6}^{15} \left(N_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \cdot \exp(-\delta^{l_i}) \right) + \sum_{i=16}^{18} \left(N_i \cdot \tau^{t_i} \cdot \delta^{d_i} \cdot \exp(-\delta^{l_i}) \cdot \exp(-\tau^{m_i}) \right)$$

Υπενθυμίζεται ότι $\delta = \rho_R = \rho/\rho_c$ και $\tau = 1/T_R = \tau_c/\tau$. Η πίεση υπολογίζεται σαν συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz από την ακόλουθη σχέση:

$$p(\delta, \tau) := \frac{Rm}{10^2} \cdot \frac{T_c}{\tau} \cdot \delta \cdot \rho_c \cdot (1 + \delta \cdot \alpha_\delta(\delta, \tau))$$

$Rm=R/M$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων προς το μοριακό βάρος της εκάστοτε ουσίας και a_δ η μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς την πυκνότητα. Τα απαραίτητα για τους υπολογισμούς χαρακτηριστικά του κάθε ψυκτικού μέσου (μοριακό βάρος M , κρίσιμη τιμή συντελεστή συμπιεστότητας z_c , τιμές p, ρ, T στο κρίσιμο και στο τριπλό σημείο) αντλήθηκαν από τις σχετικές δημοσιεύσεις.

Για δεδομένη θερμοκρασία, η τάση ατμών και οι πυκνότητες κορεσμένου υγρού και ατμού υπολογίστηκαν από την επίλυση του συστήματος των εξ. 2.2.11 – 2.2.13, το καλούμενο “κριτήριο του Maxwell”.

$$\frac{p_s}{\rho'RT} = 1 + \delta' \alpha'_\delta(\delta', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.11})$$

$$\frac{p_s}{\rho''RT} = 1 + \delta'' \alpha''_\delta(\delta'', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.12})$$

$$\frac{p_s}{RT} \left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'} \right) - \ln \left(\frac{\rho'}{\rho''} \right) = \alpha^r(\delta', \tau) - \alpha^r(\delta'', \tau) \quad (\text{εξ. 2.2.13})$$

Στη συνέχεια, οι πολυπαραμετρικές εξισώσεις επιλύθηκαν ως προς την πίεση, λαμβάνοντας σαν ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία, για 28 διαφορετικές τιμές πυκνότητας στο διάστημα $0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$ και σε ορισμένα εύρη θερμοκρασίας και πίεσης. Τα αποτελέσματα της επίλυσης διατυπώθηκαν, έπειτα από αδιαστατοποίηση με τις κρίσιμες τιμές, στη μορφή των ανηγμένων μεγεθών p_R, T_R .

Για τις ανάγκες της εργασίας, δοκιμάστηκαν διάφορες εξισώσεις που περιγράφονται από τη γενικότερη μορφή της εξ.5.1, για ακέραιες τιμές των εκθετών μ, ν στο εύρος τιμών $[-3, 3]$. Η υπό δοκιμή εξίσωση προσαρμοζόταν στα ζεύγη τιμών p_R, T_R , που προέκυψαν για κάθε μέσο χρησιμοποιώντας την εντολή 'genfit' του λογισμικού Mathcad. Η εντολή αυτή λαμβάνει σαν δεδομένα εισόδου τα διανύσματα των τιμών p_R και T_R για κάθε ισομετρική καμπύλη πυκνότητας, τη μορφή της εξίσωσης και μία αρχική εκτίμηση των παραμέτρων της και επιστρέφει τις ακριβείς τιμές των παραμέτρων για την καλύτερη δυνατή προσαρμογή της εξίσωσης στα δεδομένα. Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία για τις 28 τιμές πυκνότητας, προκύπτουν οι τιμές των παραμέτρων, έστω $\kappa_{calc}, \lambda_{calc}$, για όλο το εξεταζόμενο εύρος πυκνοτήτων.

Οι προσέγγιση του προβλήματος της περιγραφής των ιδιοτήτων των μελετώμενων ουσιών με όσο το δυνατόν απλούστερες και ακριβέστερες μορφές στη μελέτη αυτή είναι διαφορετική από την προσέγγιση του προηγούμενου κεφαλαίου. Εδώ, η μορφή της εξίσωσης είναι απλούστερη αλλά απαιτείται μεγάλη ακρίβεια στις τιμές των παραμέτρων της, σε αντίθεση με την εξίσωση Wilsak-Thodos, η οποία έχει συνθετότερη μορφή αλλά παρουσιάζει μικρότερη ευαισθησία στις αποκλίσεις κατά τον υπολογισμό των παραμέτρων της και την προσέγγισή τους από απλές εξισώσεις. Για το λόγο αυτό, οι προσδιορισθείσες $\kappa_{calc}, \lambda_{calc}$, αφού αποτυπώθηκαν σε διάγραμμα συναρτήσεως της πυκνότητας, παρεμβλήθηκαν από κυβικές splines, για να επιτευχθεί η μέγιστη ακρίβεια της τελικής εξίσωσης.

Η μορφή της εξίσωσης, δηλαδή οι τιμές των εκθετών μ και ν , καθορίστηκε από την ακρίβεια της τελικής σχέσης, η οποία αξιολογήθηκε με βάση τη μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση και τη μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση των αποτελεσμάτων της σε όλες τις μελετώμενες ουσίες. Υπενθυμίζεται ότι η εκατοστιαία απόκλιση μιας τιμής p_{Rcalc} από την αντίστοιχη p_{Rexp} της πολυπαραμετρικής εξίσωσης ορίζεται ως:

$$\% \Delta P_R = 100 \cdot \left(\frac{p_{Rexp} - p_{Rcalc}}{p_{Rexp}} \right) \quad (\text{εξ. 4.1.1})$$

Η μέση απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση εκφράζεται ως

$$\text{Avg. AD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\% \Delta P_R| \quad (\text{εξ. 4.1.2})$$

όπου n είναι το πλήθος των υπολογιζόμενων σημείων, και η μέγιστη απόλυτη εκατοστιαία απόκλιση ως:

$$\text{Max. AD} = |\max(\% \Delta P_R)| \quad (\text{εξ. 4.1.3})$$

5.2 Παρουσίαση και ποιοτική ανάλυση της εξίσωσης

Έπειτα από πειραματισμό με διάφορες σχέσεις της γενικής μορφής της εξ. 5.1, διατυπώνεται η εξίσωση:

$$\pi = \kappa^*(\rho_R)(T_R - T_{Rs}) + \lambda^*(\rho_R)(T_R^{-2} - T_{Rs}^{-2}) \quad (\text{εξ. 5.2})$$

Η εξίσωση γράφεται στο λογισμικό Mathcad ως εξής:

$$P_R(T_R, x) := x_1 \cdot (T_R - T_{Rs,i}) + x_2 \cdot [T_R^{-2} - (T_{Rs,i})^{-2}] + P_{Rs,i}$$

Οι άγνωστοι x_1 , x_2 είναι οι τιμές των παραμέτρων κ^* , λ^* για πυκνότητα ρ_{R_i} . Από την επίλυση των πολυπαραμετρικών εξισώσεων λαμβάνονται τα διανύσματα τιμών της ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας κατά μήκος μιας ισομετρικής καμπύλης πυκνότητας, έστω P, T.

Με την εντολή 'stack' λαμβάνεται η διανυσματική συνάρτηση

$$P_R(T_R, x) := \text{stack}(P_R(T_R, x), \nabla_x P_R(T_R, x))$$

η οποία αποτελείται από τη νέα εξίσωση και τις μερικές της παραγώγους. Για τον υπολογισμό των τιμών x_1 , x_2 των παραμέτρων κ^* και λ^* στην ισομετρική της πυκνότητας ρ_{R_i} χρησιμοποιείται η εντολή 'genfit', η οποία λαμβάνει σαν είσοδο τα διανύσματα P, T, τη διανυσματική συνάρτηση P_R , καθώς και μία αρχική εκτίμηση (guess) για να εκκινήσει η διαδικασία προσδιορισμού των παραμέτρων.

$$\text{parameters} := \text{genfit}(T, P, \text{guess}, P_R)$$

Το αποτέλεσμα είναι ο πίνακας 'parameters', ο οποίος περιέχει δύο στοιχεία, τις τιμές των παραμέτρων κ^* και λ^* για την πυκνότητα ρ_{R_i} . Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για τις 28 τιμές πυκνότητας ($0.050 \leq \rho_R \leq 2.676$) σε κάθε μέσο, οπότε προκύπτουν τα διανύσματα τιμών των παραμέτρων με τις αντίστοιχες πυκνότητες, έστω κ_{calc} , λ_{calc} . Οι τιμές αυτές παρεμβάλλονται από κυβικές splines, ως εξής:

Παράμετρος κ^* :

$$\text{data} := \text{csort}(\kappa_{calc}, 1)$$

$$X := \text{data}^{(1)} \quad Y := \text{data}^{(2)}$$

$$S := \text{cspline}(X, Y)$$

$$\kappa_{star}(\rho_R) := \text{interp}(S, X, Y, \rho_R)$$

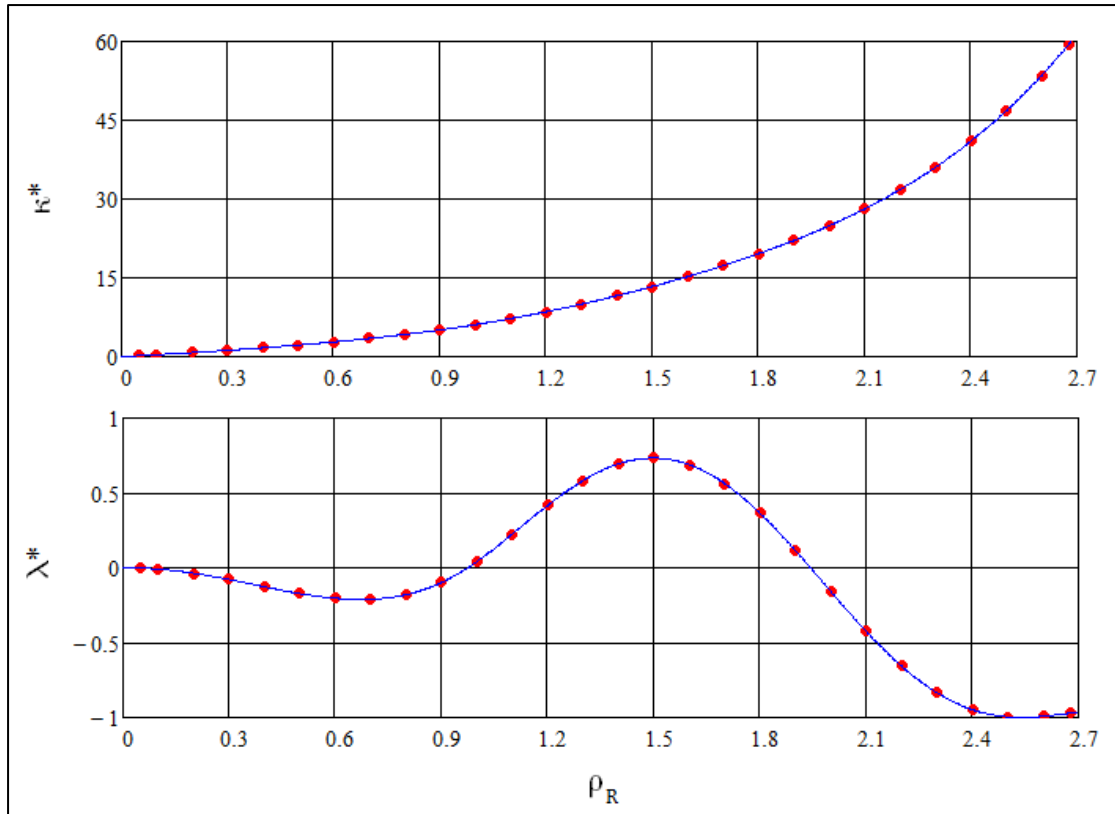
Παράμετρος λ^*

$$\text{data} := \text{csort}(\lambda_{calc}, 1)$$

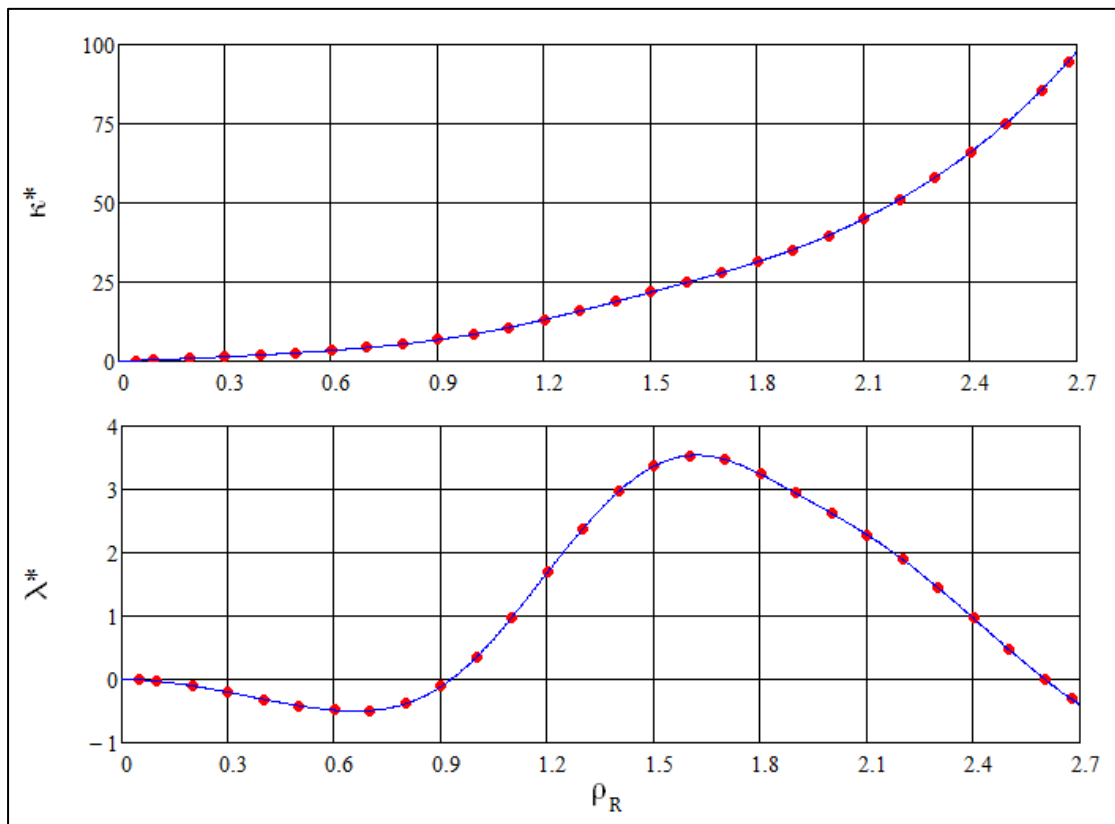
$$X := \text{data}^{(1)} \quad Y := \text{data}^{(2)}$$

$$S := \text{cspline}(X, Y)$$

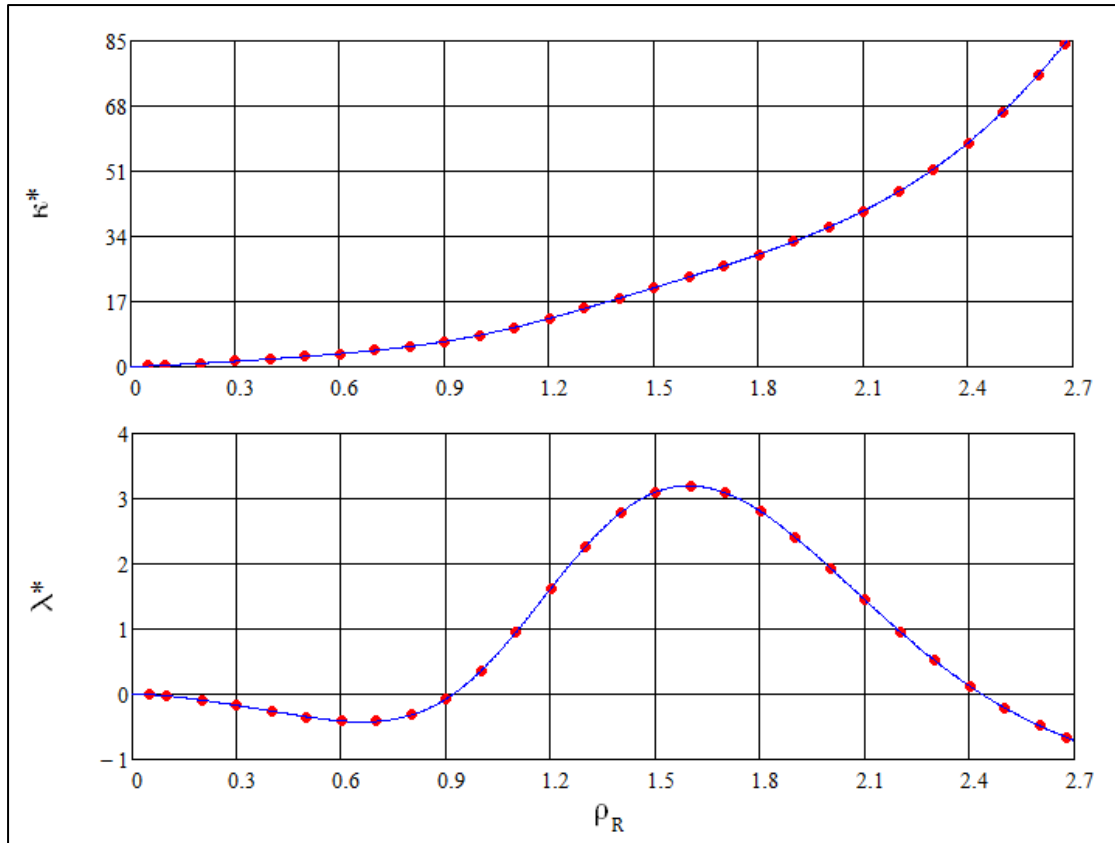
$$\lambda_{star}(\rho_R) := \text{interp}(S, X, Y, \rho_R)$$



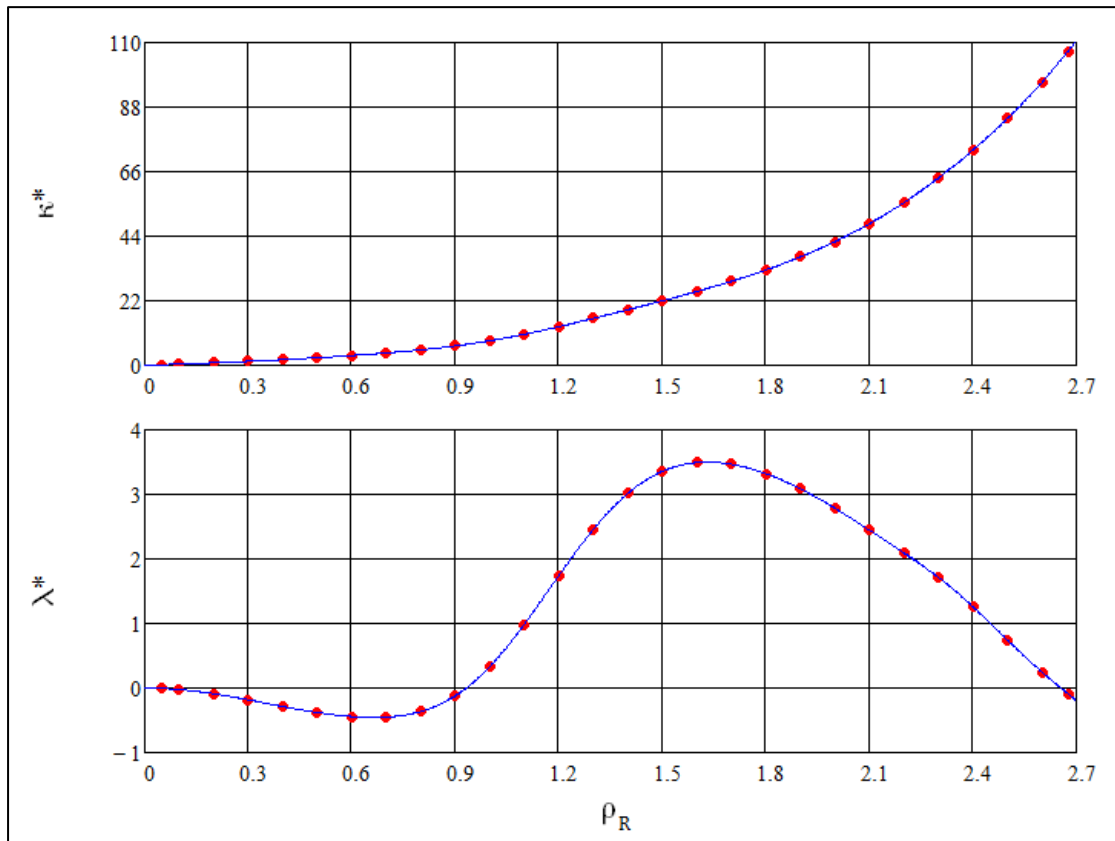
Σχήμα 5.2.1: Η κατανομή τιμών των παραμέτρων κ^* , λ^* για το αργόν και η παρεμβολή τους με κυβικές splines.



Σχήμα 5.2.2: Η κατανομή τιμών των παραμέτρων κ^* , λ^* για το HFC-134a και η παρεμβολή τους με κυβικές splines.



Σχήμα 5.2.3: Η κατανομή τιμών των παραμέτρων κ^* , λ^* για το HFC-143a και η παρεμβολή τους με κυβικές splines.



Σχήμα 5.2.4: Η κατανομή τιμών των παραμέτρων κ^* , λ^* για το HFC-125 και η παρεμβολή τους με κυβικές splines.

Η αποκλίσεις της νέας καταστατικής εξίσωσης από τις πολυπαραμετρικές εξισώσεις στα αντίστοιχα εύρη παρουσιάζονται για κάθε ουσία στον παρακάτω πίνακα.

Ουσία	Εύρος T_R	Εύρος p_R	Avg. AD	Max. AD
Ar	$0.54 \leq T_R \leq 3.00$	$p_R \leq 5.0$	0,087%	0,820%
HFC-134a	$0.68 \leq T_R \leq 3.00$	$p_R \leq 3.0$	0,056%	0,415%
HFC-143a	$0.67 \leq T_R \leq 3.00$	$p_R \leq 3.0$	0,075%	0,477%
HFC-125	$0.65 \leq T_R \leq 3.00$	$p_R \leq 3.0$	0,065%	0,428%

Πίνακας 5.2: Το εύρος εφαρμογής της νέας καταστατικής εξίσωσης και οι αποκλίσεις της από τις πολυπαραμετρικές καταστατικές εξισώσεις για κάθε μέσο.

Για λόγους πληρότητας, παρατίθενται στο παράρτημα 3 οι τιμές των παραμέτρων κ^* και λ^* για τις 28 τιμές πυκνότητας, για κάθε μέσο, στο αντίστοιχο εύρος πίεσης και θερμοκρασίας. Για την εφαρμογή της εξίσωσης σε θερμοδυναμικούς υπολογισμούς για τα υπόψη μέσα, ο ενδιαφερόμενος μπορεί να χρησιμοποιήσει τις παρακάτω εξισώσεις για τον υπολογισμό των τιμών των ιδιοτήτων στην κατάσταση κορεσμού, όπου $\theta = 1 - T_{RS}$.

Ar

$$\ln p_{RS} = (T_{RS})^{-1}(l_1\theta + l_2\theta^{1.5} + l_3\theta^2 + l_4\theta^{4.5}) \quad (\text{εξ. 2.2.8})$$

$$\ln \frac{\rho'}{\rho_c} = m_1\theta^{0.334} + m_2\theta^{2/3} + m_3\theta^{7/3} + m_4\theta^4 \quad (\text{εξ. 2.2.9})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = (T_{RS})^{-1}(n_1\theta^{0.345} + n_2\theta^{5/6} + n_3\theta + n_4\theta^{13/3}) \quad (\text{εξ. 2.2.10})$$

Ar	l	m	n
1	-5,9409785	1,5004262	-1,7069566
2	1,3553888	-0,3138129	-4,0273945
3	-0,4649761	0,0864616	1,5517756
4	-1,5399043	-0,0414775	-2,3068323

Πίνακας 2.2.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.2.8 – 2.2.10.

HFC-134a

$$\ln p_{RS} = (T_{RS})^{-1}(l_1\theta + l_2\theta^{1.5} + l_3\theta^2 + l_4\theta^4) \quad (\text{εξ. 2.3.6})$$

$$\rho' = m_1 + m_2\theta^{1/3} + m_3\theta^{2/3} + m_4\theta^{10/3} \quad (\text{εξ. 2.3.7})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = n_1\theta^{1/3} + n_2\theta^{2/3} + n_3\theta^{1/2} + n_4\theta^{9/4} + n_5\theta^{11/2} \quad (\text{εξ. 2.3.8})$$

HFC-134a	l	m	n
1	-7,686556	518,20	-2,837294
2	2,311791	884,13	-7,875988
3	-2,039554	485,84	4,478586
4	-3,583758	193,28	-14,140125
5	-	-	-52,361297

Πίνακας 2.3.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.3.6 – 2.3.8.

HFC-143a

$$\ln p_{Rs} = (T_{Rs})^{-1}(l_1\theta + l_2\theta^{1.5} + l_3\theta^2 + l_4\theta^{3.5} + l_5\theta^{5.5}) \quad (\text{εξ. 2.4.7})$$

$$\frac{\rho'}{\rho_c} = m_1 + m_2\theta^{1/3} + m_3\theta^{2/3} + m_4\theta^{8/3} \quad (\text{εξ. 2.4.8})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = n_1\theta^{0.39} + n_2\theta^{4/3} + n_3\theta^{11/3} + n_4\theta^{23/3} \quad (\text{εξ. 2.4.9})$$

HFC-143a	l	m	n
1	-7,3526	1	-3,072
2	1,9162	1,7950	-8,061
3	-1,2203	0,8709	-23,740
4	-2,0532	0,3116	-61,370
5	-1,7354	-	-

Πίνακας 2.4.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.4.7 – 2.4.9.

HFC-125

$$\ln p_{Rs} = (T_{Rs})^{-1}(l_1\theta + l_2\theta^{1.5} + l_3\theta^{2.3} + l_4\theta^{4.6}) \quad (\text{εξ. 2.5.9})$$

$$\frac{\rho'}{\rho_c} = m_1 + m_2\theta^{1/3} + m_3\theta^{0.6} + m_4\theta^{2.9} \quad (\text{εξ. 2.5.10})$$

$$\ln \frac{\rho''}{\rho_c} = n_1\theta^{0.38} + n_2\theta^{1.22} + n_3\theta^{3.3} + n_4\theta^{6.9} \quad (\text{εξ. 2.5.11})$$

HFC-125	l	m	n
1	-7,5295	1	-2,8403
2	1,9026	1,66840	-7,2738
3	-2,2966	0,88415	-21,8900
4	-3,4480	0,44383	-58,8250

Πίνακας 2.5.1: Οι συντελεστές των εξ. 2.5.9 – 2.5.11.

Να σημειωθεί ότι υπολογίζοντας την τάση ατμών και τις πυκνότητες κορεσμού χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις εισάγεται ένα μικρό επιπλέον σφάλμα, καθώς οι σχέσεις αυτές προσεγγίζουν τα πειραματικά δεδομένα με μικρότερη ακρίβεια από τις πολυπαραμετρικές καταστατικές εξισώσεις, σε συνδυασμό με το κριτήριο του Maxwell.

5.3 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης είναι ενθαρρυντικά. Η νέα καταστατική εξίσωση έχει εξαιρετικά απλή δομή και περιέχει δύο παραμέτρους εξαρτώμενες από την πυκνότητα. Για να είναι η εξίσωση ικανοποιητικά ακριβής, απαιτείται μεν μεγάλη ακρίβεια στον υπολογισμό των παραμέτρων της, ωστόσο οι παράμετροι αυτές περιγράφονται εύκολα από αριθμητικές παρεμβολές με κυβικές splines. Σε κάθε περίπτωση, η νέα εξίσωση είναι πολύ απλούστερη από τις αντίστοιχες πολυπαραμετρικές εξισώσεις, περιγράφει ωστόσο τις ιδιότητες p, ρ, T σε εύρος που καλύπτει τις συνήθεις εφαρμογές των εξεταζόμενων μέσων, αποκλίνοντας από τα αποτελέσματα των πολυπαραμετρικών εξισώσεων λιγότερο από 0.1% κατά μέσο όρο, και 1% κατά μέγιστο, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις, η μέγιστη απόκλιση δεν ξεπερνά το 0.5%.

Παράρτημα 1

Πηγή	Έτος	Πλήθος Δεδομένων	Εύρος Θερμοκρασίας (Κ)	Εύρος Πίεσης (ΜΡα)
Bowman <i>et al.</i>	1968	47	86.2–147	0.4–6.6
Pitaevskaya <i>et al.</i>	1969	136	298–473	50–400
Thoen <i>et al.</i>	1969	171	100–150	0.8–52
Streett & Costantino	1974	234	90.1–160	0.1–345
Kachanov <i>et al.</i>	1983	15	373–423	100–800
Kortbeek <i>et al.</i>	1985	85	148–298	100–1000
Ewing <i>et al.</i>	1989	92	100–304	0.01–0.5
Boyes	1992	152	252–350	0.05–10
Ewing & Goodwin	1992	50	255–300	0.06–7.0
Ewing & Trusler	1992	90	90.1–373	0.01–0.6
Estrada-Alexanders & Trusler	1995	236	110–450	0.01–19
van Iltterbeek & van Paemel	1938	41	78.9–90.2	0.3–20
Lacam & Noury	1953	60	297–298	9.2–93
Lacam & Noury	1953	12	298	1.1–13
Lacam	1956	144	298–473	5.1–111
Martin	1957	90	298–348	8.7–97
van Iltterbeek <i>et al.</i>	1959	79	174–300	0.2–7.3
van Iltterbeek <i>et al.</i>	1959	57	84.8–90.3	0.5–7.4
Dobbs & Finegold	1960	42	87.2–90.0	0.1–14
van Iltterbeek & van Dael	1961	25	87.3–90.3	0.3–20
Lestz	1963	14	273–304	0.1–1.2
Smith & Harlow	1963	2	273–303	0.1
Radovskii	1964	256	90.0–170	0.01–6.0
El-Hakeem	1965	10	273–294	0.1–7.1
Carome <i>et al.</i>	1968	56	90.3–140	0.5–11
Nierode <i>et al.</i>	1970	9	273	0.1–7.9
Goring	1971	12	302–540	0.1
Thoen <i>et al.</i>	1971	187	121–169	0.3–6.9
Law & Bezanson	1972	1	293	0.1
Susekov	1972	11	321	0.3–6.8
Liebenberg <i>et al.</i>	1974	27	295	70–1324
Hanayama	1975	23	298	12–1275
Nishitake & Hanayama	1975	13	298	101–1275
Quinn <i>et al.</i>	1976	98	273	0.03–0.2
Akdemir	1977	9	303	0.004–0.1
Colclough <i>et al.</i>	1979	146	273	0.03–1.3
Vidal <i>et al.</i>	1979	10	298	150–1000
Yang	1983	8	298	1.1–92
Tam & Leung	1984	1	295	0.1
Ewing <i>et al.</i>	1985	71	251–330	0.02–0.1
Ewing <i>et al.</i>	1986	116	273	0.02–0.25
Goodwin	1988	294	255–300	0.02–7.0
Moldover <i>et al.</i>	1988	70	273	0.025–0.5
Moldover & Trusler	1988	45	303	0.025–0.04
Colgate <i>et al.</i>	1990	7	298–473	0.1
Beckermann	1993	78	250–350	0.5–10

Πίνακας Π.1.1: Δημοσιεύσεις δεδομένων για την ταχύτητα του ήχου που χρησιμοποιήθηκαν στη δημοσίευση των Tegerer-Span-Wagner για το αργόν.

Πηγή	Έτος	Πλήθος Δεδομένων	Εύρος Θερμοκρασίας (Κ)	Εύρος Πίεσης (ΜΡα)
Ramsay & Travers	1901	35	284–546	3.1–9.5
Kamerlingh Onnes & Crom.	1910	125	124–293	1.4–6.3
Holborn & Schultze	1915	41	273–473	1.8–10
Leduc	1918	1	273	0.1
Masson & Dolley	1923	25	298	0.5–13
Bridgman	1923	15	328	196–1471
Holborn & Otto	1924	16	573–673	2.5–10
Holborn & Otto	1924	14	173–223	2.0–7.2
Baxter & Starkweather	1927	3	273	0.3–10
Simon & Kippert	1928	7	84.5–90	35–59
Baxter & Starkweather	1929	3	273	0.3–10
Bridgman	1935	78	101–328	69–1471
Oishi	1949	4	273	1.2
Getzen	1956	173	273–573	2.2–43
Townsend	1956	36	298–323	0.2–14
Walker	1956	283	91.9–221	1.7–53
Michels <i>et al.</i>	1958	295	118–248	0.6–104
Lecocq	1960	126	573–1226	2.1–93
van Itterbeek & Verbeke	1960	50	86.6–90.6	1.3–15
Rogovaya & Kaganer	1961	74	90.1–248	2.5–20
Lahr & Eversole	1962	15	137–360	242–1828
van Itterbeek <i>et al.</i>	1963	115	90.2–148	1.1–29
Crain & Sonntag	1965	78	143–273	0.2–52
Streett	1967	26	102–121	0.4–55
Crawford & Daniels	1968	11 ^b	94.7–201	45–634
Grigor & Steele	1968	83 ^c	144–155	3.0–6.0
van Witzenburg & Stryland	1968	114	96.4–154	6.8–203
Crawford & Daniels	1969	270	94.7–210	20–646
Lippold	1969	11	94.7–201	45–634
Streett & Staveley	1969	68	96.7–149	9.8–98
Verbeke <i>et al.</i>	1969	139	101–143	0.35–69
		315	87.1–202	0.2–15
		6	125–172	143–233
Blancett <i>et al.</i>	1970	72	223–323	0.3–71
Polyakov & Tsiklis	1970	68	373–673	152–1013
Rabinovich <i>et al.</i>	1970	61	287–773	10–55
Sorokin & Blagoi	1970	48	89.9–129	0.1–49
Stishov <i>et al.</i>	1970	3	292–322	1297–1553
Theeuwes & Bearman	1970	3	138	5.1–13
Dobrovolskii & Golubev	1971	179	92.8–156	1.1–49
Provine & Canfield	1971	62	143–183	0.3–67
Schönmann	1971	71	373–573	0.4–59
Stishov & Fedosimov	1971	9	198–323	614–1535
Waxman & Hastings	1971	3	298	1.0–20
Cheng	1972	269	200–309	29–1066
		4	156–253	357–996
Pope	1972	37	101–138	0.1–2.6
Cheng <i>et al.</i>	1973	4	156–253	357–996
Gielen	1973	53	149–153	4.6–5.3
Liebenberg <i>et al.</i>	1974	27	295	70–1324
Sanfate <i>et al.</i>	1976	96	273–323	0.1
Lallemant & Vidal	1977	4	298	409–890
Kosov & Brovanov	1979	6	290	15–60
Vidal <i>et al.</i>	1979	10	298	100–1000
Albuquerque <i>et al.</i>	1980	80	93.9–147	0.8–6.1
Nunes da Ponte <i>et al.</i>	1981	99	110–120	1.3–138
Ronchi	1981	313 ^e	300–2300	9.9–23884
Manov <i>et al.</i>	1984	38	298–363	0.2–15
Vacek & Hany	1991	72	233–288	4.7–47
Vrabc & Fischer	1996	7	200–2000	401–2818
Michels <i>et al.</i>	1949	355	273–423	1.9–293
Robertson <i>et al.</i>	1969	287	308–673	120–1050
Morris & Wylie	1980	43	253–308	200–480
Barreiros <i>et al.</i>	1982	73	129–147	5.6–142
Morris	1984	145	253–308	100–620
Biswas <i>et al.</i>	1988	19	298	100–1000
Hoinkis	1989	46	298–333	0.2–58
Guo <i>et al.</i>	1992	28	273–293	1.1–4.7
Gilgen <i>et al.</i>	1994	638	90–340	0.2–12.1
Gilgen <i>et al.</i>	1994	58	148–151	4.4–4.9
Estrada-Alexanders & Trusler	1996	565	110–450	0.02–27.2
Klimeck <i>et al.</i>	1998	137	235–520	2.0–30.1

Πίνακας Π.1.2: Δημοσιεύσεις δεδομένων ρ , ρ , T που χρησιμοποιήθηκαν στη δημοσίευση των Tegeles-Span-Wagner για το αργόν.

Πηγή	Έτος	Πλήθος Δεδομένων	Εύρος Θερμοκρασίας (Κ)	Εύρος Πυκνότητας (kg/m ³)
Eucken	1916	5	87.9–92.2	1403
Eucken & Hauck	1928	11	90.0–190	976–1389
Walker	1956	113	99.4–197	671–1327
Voronel <i>et al.</i>	1965	89	133–153	530–538
Voronel & Chashkin	1967	153	139–154	504–666
Gladun	1971	82	87.8–151	738–1393
Voronel <i>et al.</i>	1973	191	136–152	531
Anisimov <i>et al.</i>	1974	108	151–263	496–532
Anisimov <i>et al.</i>	1975	152	84.1–263	295–693
Koval'chuk	1977	92	148–151	458–632
Anisimov <i>et al.</i>	1978	507	130–267	310–1022
Estrada-Alexanders & Trusler	1996	565	110–450	1–272
Vrabc & Fischer	1996	7	200–2000	1600

Πίνακας Π.1.3: Δημοσιεύσεις δεδομένων για την ειδική θερμοχωρητικότητα υπο σταθερό όγκο που χρησιμοποιήθηκαν στη δημοσίευση των Tegeler-Span-Wagner για το αργόν.

Πηγή	Έτος	Καθαρότητα	Πλήθος τιμών (<i>p, ρ, T</i>)	Εύρος τιμών		
				<i>T</i> /Κ	<i>p</i> /MPa	
Basu and Wilson	1989	v	99.95	52/0	317–447	1–6.7
Dressner and Bier	1993	v	99.9	121/121	333–423	0.3–58
Döring	1990	v	—	112/0	247–368	0.1–3.5
Weber	1989	v	99.95	69/0	321–423	0.2–5.3
Fiao <i>et al.</i>	1989	v, l	99.8	159/0	313–423	0.8–12
Maizawa <i>et al.</i>	1990	l	99.99	10/0	280–340	0.5–2
Kesselmann <i>et al.</i>	1991	l	99.9	65/0	212–345	0.4–21
Morrison and Ward	1991	l	99.95	120/0	278–367	0.7–5.8
Hou <i>et al.</i>	1992	l	99.98	429/0	180–380	0.9–70
Baroncini <i>et al.</i>	1990	v	99.98	46/0	263–358	0.2–2.0
Tillner-Roth and Baehr	1992	v	99.97	411/393	293–453	0.1–16
Tillner-Roth and Baehr	1993	l, v	99.97	432/413	243–413	0.6–16
Fukushima <i>et al.</i>	1990	v	99.8	63/0	294–424	0.6–5.7
Magee	1992	l	99.99	150/0	186–340	2.9–35
Qian <i>et al.</i>	1992	v	99.99	21/0	320–340	0.1–2
Zhu <i>et al.</i>	1992	v	99.95	42/0	283–353	0.1–1.3
Park	1993	v	—	220/0	333–423	0.3–14
Klomfar <i>et al.</i>	1993	l	99.9	89/0	204–298	1–56
Ταχύτητα του ήχου						
Beckermann and Kohler	1993	v	99.9	230/0	253–410	0–0.6
Guedes and Zollweg	1992	l	99.8	206/193	180–380	0.9–70
Goodwin and Moldover	1990	v	99.94	94/94	233–340	0–0.5
Takagi ¹²	1991	l	99.9	80/0	290–370	2–70
Ειδική θερμοχωρητικότητα υπο σταθερή πίεση						
Wirbser	1993	l, v	99.95	151/117	273–523	0.5–30
Gürtner and Ernst	1992	v	99.95	42/42	253–423	0–0.5
Nakagawa <i>et al.</i>	1990	l	—	37/0	273–356	0.5–3
Saitoh <i>et al.</i>	1990	l	99.97	31/0	275–356	1–3

Πίνακας Π.1.4: Δημοσιεύσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στη δημοσίευση των Roth-Baehr για το HFC-134a.

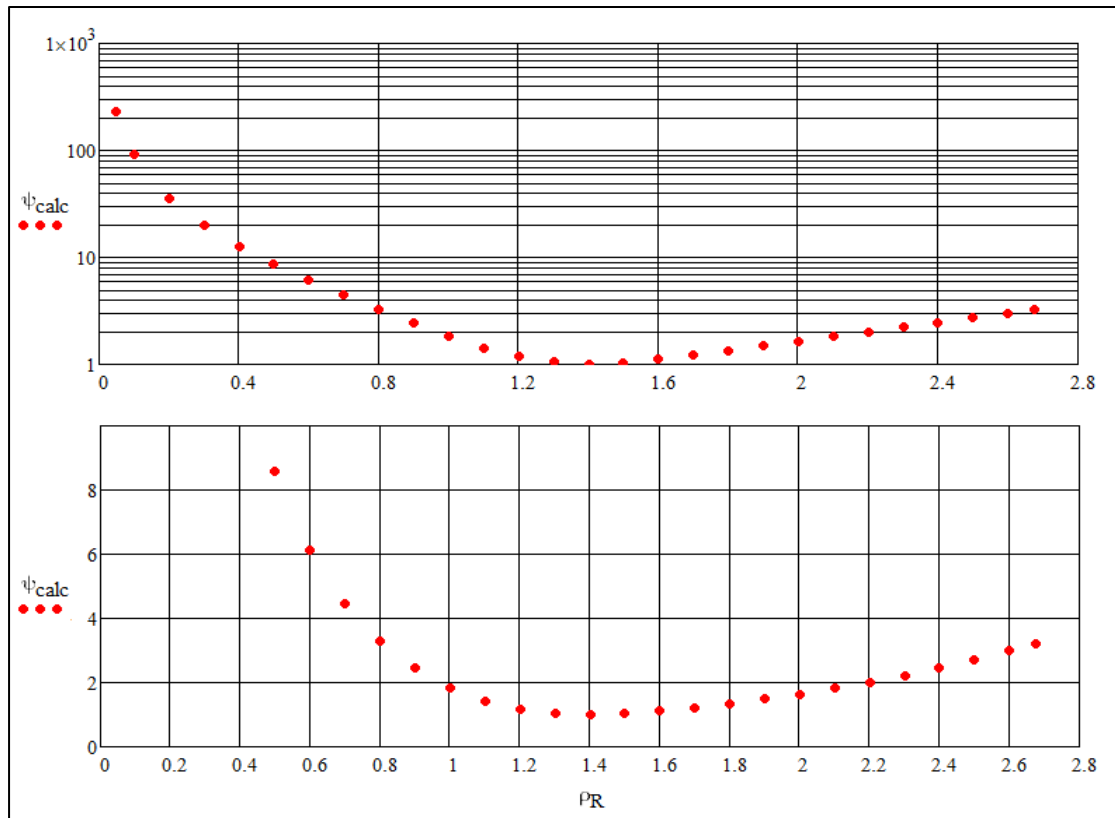
Πηγή	Πλήθος Δεδομένων	Εύρος Θερμοκρασίας (Κ) p.p.T	Εύρος Πίεσης (MPa)	Εύρος Πυκνότητας (mol/dm ³)
de Vries (1997)	1062	243–433	0.02–21.	0.01–14.
Defibaugh and Moldover (1997)	816	243–372	1.50–6.5	2.1–14.
Fujimine <i>et al.</i> (1999)	39	250–330	0.50–3.0	9.1–13.
Fujiwara and Piao (1995)	40	263–393	0.43–3.5	0.22–1.4
Giuliani <i>et al.</i> (1994)	14	274–364	0.57–0.8	0.29–0.30
Giuliani <i>et al.</i> (1995)	62	268–364	0.50–4.1	0.26–5.1
Magee (1998a)	144	166–400	3.0–35.	8.5–16.
Mears <i>et al.</i> (1955)	21	320–369	1.3–4.3	0.58–2.7
Nakamura <i>et al.</i> (1997)	215	263–403	1.5–15.	0.48–13.
Takahashi <i>et al.</i> (1999)	97	298–423	0.10–8.8	0.03–4.3
Tsuge <i>et al.</i> (1997)	25	346–433	3.8–11.	5.1–5.2
Weber and Defibaugh (1996)	117	277–373	0.23–6.6	0.11–6.1
Ye (1994)	58	300–360	0.14–3.1	0.05–2.0
Zhang <i>et al.</i> (1995)	92	320–380	0.11–6.1	0.04–7.4
Ταχύτητα του ήχου				
Beckermann and Kohler (1997)	246	250–410	0.02–0.5	
Gillis (1997)	86	250–400	0.05–1.0	
Ogawa and Sato (1999)	70	303–343	0.01–0.5	
Froeba <i>et al.</i> (2000)	402	250–410	0.01–1.0	
Froeba <i>et al.</i> (2000)	16	288–345	sat. liq.	
Takagi (1997)	12	313–346	sat. vap.	
Ειδική θερμοχωρητικότητα υπο σταθερή πίεση				
Gunther and Steimle (1997)	24	203–318	sat. liq.	
Mukoyama (1997) (1996)	4	330–345	2.0	
Russell <i>et al.</i> (1944)	11	165–221	sat. liq.	
Yamamura <i>et al.</i> (1999)	30	285–330	1.5–3.0	

Πίνακας Π.1.5: Δημοσιεύσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στη δημοσίευση των Lemmon-Jacobsen για το HFC-143a.

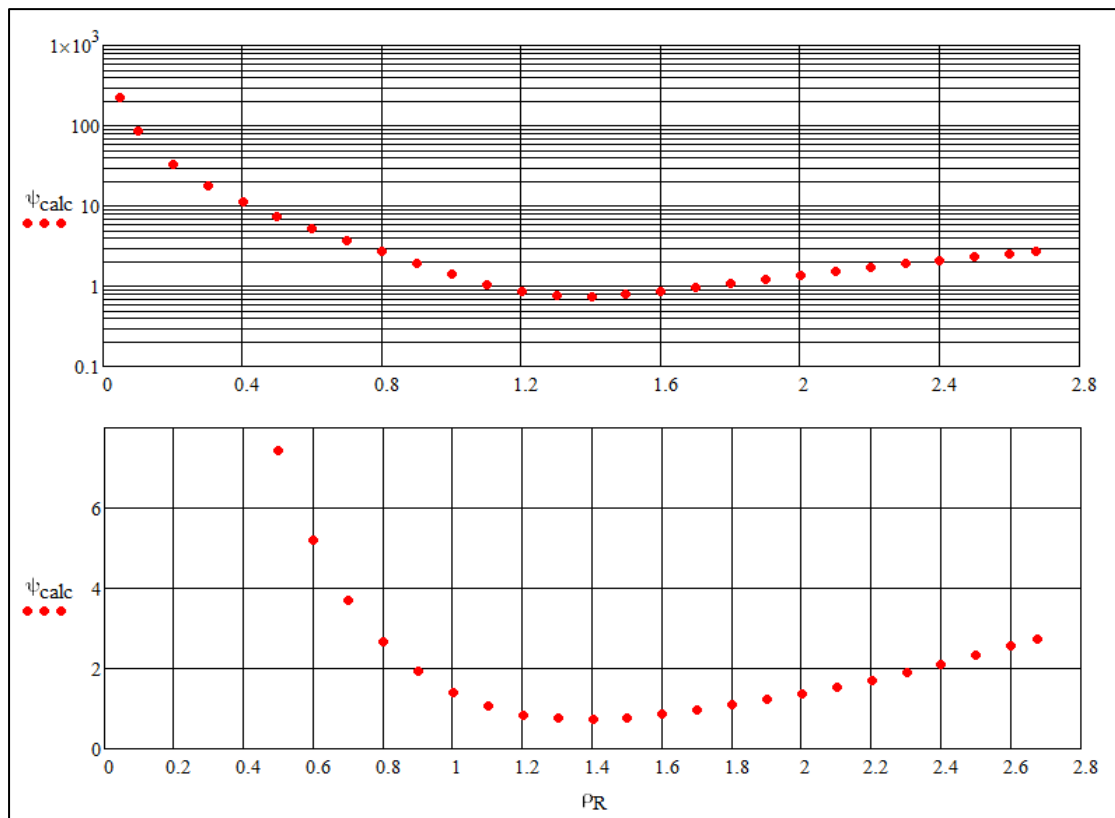
Πηγή	Πλήθος Δεδομένων	Εύρος	Εύρος	Εύρος
		Θερμοκρασίας (Κ)	Πίεσης (MPa)	Πυκνότητας (mol/dm ³)
		p, ρ, T		
Baroncini <i>et al.</i> (1993)	58	293–338	0.99–2.52	0.50–1.29
Boyes and Weber (1995)	92	273–363	0.33–4.56	0.12–2.83
de Vries (1997)	962	243–413	0.02–19.8	0.01–12.6
Defibaugh and Morrison (1992)	162	275–369	1.59–6.33	2.15–11.2
Duarte-Garza <i>et al.</i> (1997)	148	180–350	1.24–67.9	7.62–14.2
Magee (1996)	77	178–398	3.58–35.4	9.29–14.0
Monluc <i>et al.</i> (1991)	50	310–423	1.57–11.1	0.81–7.83
Oguchi <i>et al.</i> (1996)	167	280–473	0.81–17.0	0.42–9.54
Perkins (2002)	1483	301–428	2.88–19.7	3.13–9.96
Sagawa <i>et al.</i> (1994)	211	308–423	0.69–11.8	0.30–8.87
Takahashi <i>et al.</i> (1999)	131	298–423	0.10–8.40	0.03–4.77
Tsvetkov <i>et al.</i> (1995)	44	273–443	0.60–6.09	0.30–4.31
Wilson <i>et al.</i> (1992)	84	198–448	1.73–10.4	0.89–13.6
Ye <i>et al.</i> (1995)	93	290–390	0.12–3.55	0.04–1.91
Zhang <i>et al.</i> (1996)	93	290–390	0.12–3.55	0.04–1.91
Ταχύτητα του ήχου				
Hozumi <i>et al.</i> (1996)	72	273–343	0.01–0.24	
Ichikawa <i>et al.</i> (1998)	74	273–343	0.01–0.50	
Grigante <i>et al.</i> (2000)	69	260–360	0.05–0.50	
Gillis (1997)	149	240–400	0.04–1.02	
Grebenkov <i>et al.</i> (1994)	30	288–333	1.14–16.4	
Kraft and Leipertz (1994)	13	293–338	Sat. liq.	
Kraft and Leipertz (1994)	9	307–338	Sat. vap.	
Takagi (1996)	167	241–333	0.23–32.2	
Ειδική θερμοχωρητικότητα υπο σταθερή πίεση				
Kan <i>et al.</i> (1996)	78	276–328	1.59–3.04	
Wilson <i>et al.</i> (1992)	10	216–333	0.13–3.45	
Gunther and Steimle (1997)	24	203–318	Sat. liq.	
Ειδική θερμοχωρητικότητα υπο σταθερό όγκο				
Perkins (2002)	474	305–397	4.00–19.5	
Lüddecke and Magee (1996)	99	200–342		

Πίνακας Π.1.6: Δημοσιεύσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στη δημοσίευση των Lemmon-Jacobsen για το HFC-125.

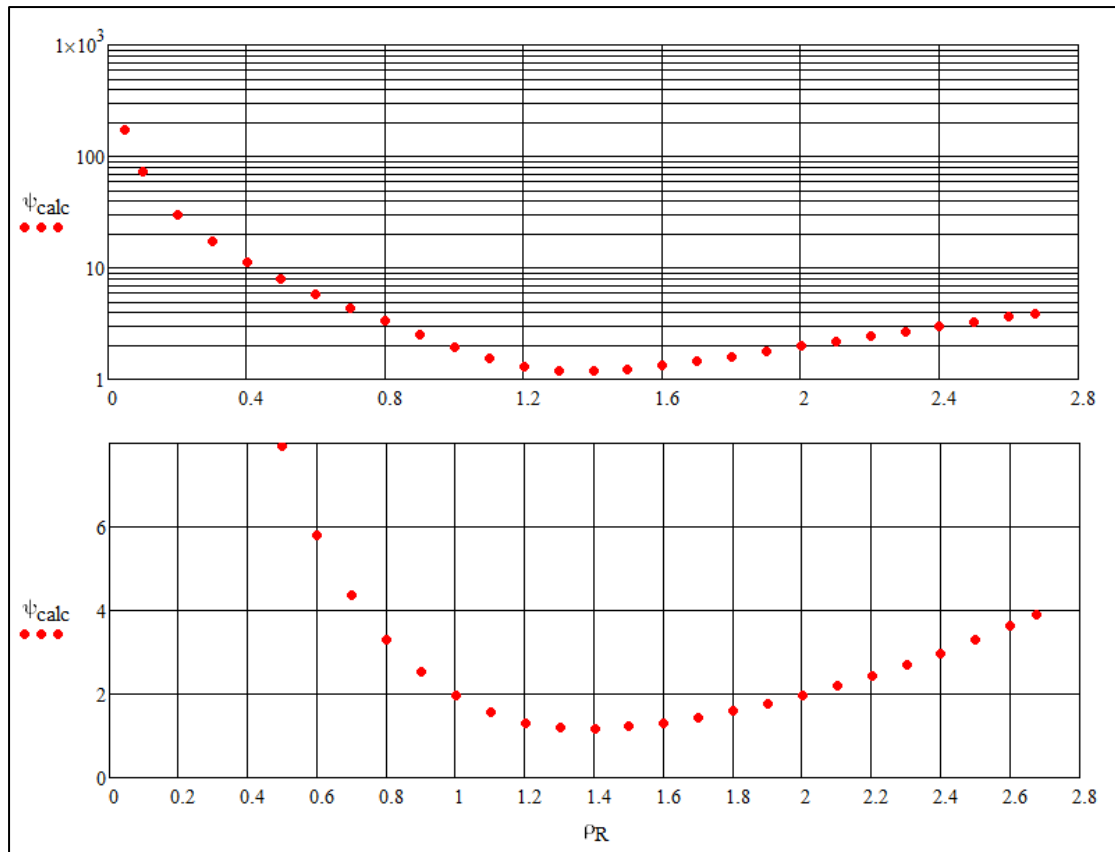
Παράρτημα 2



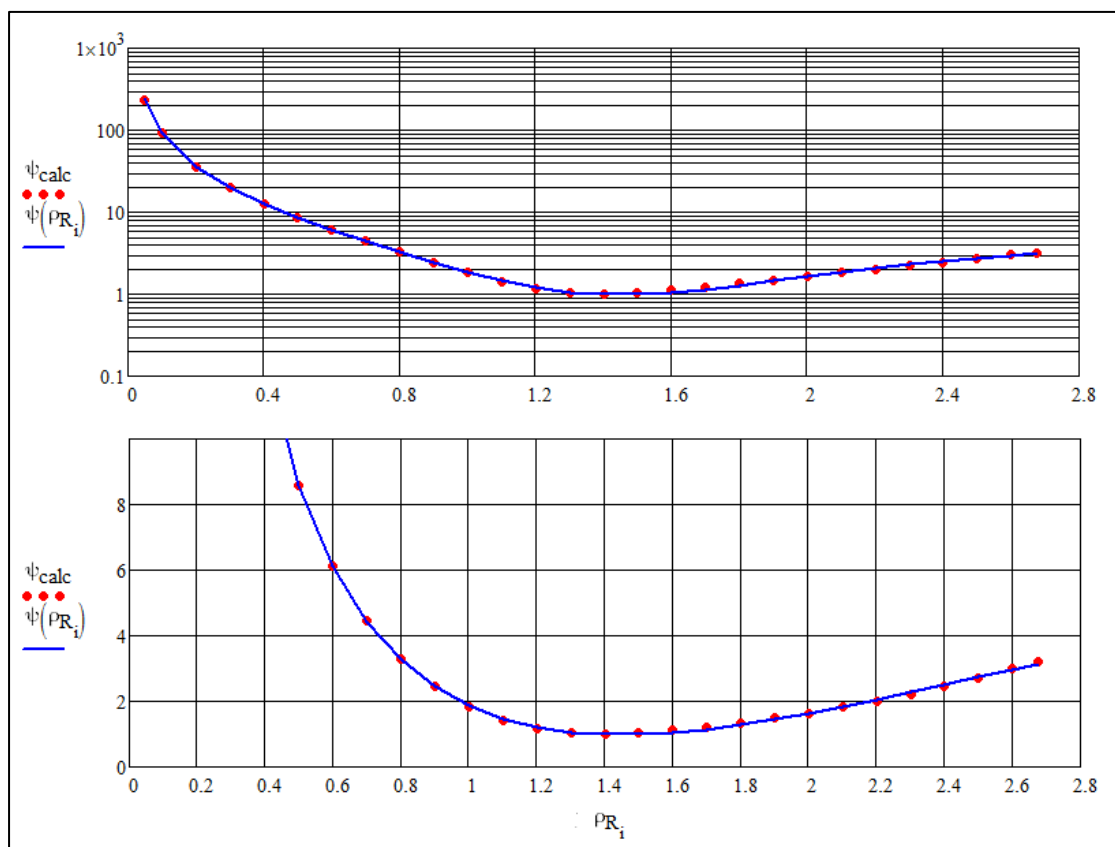
Σχήμα Π.2.1: Η κατανομή των τιμών Ψ_{calc} για το HFC-134a.



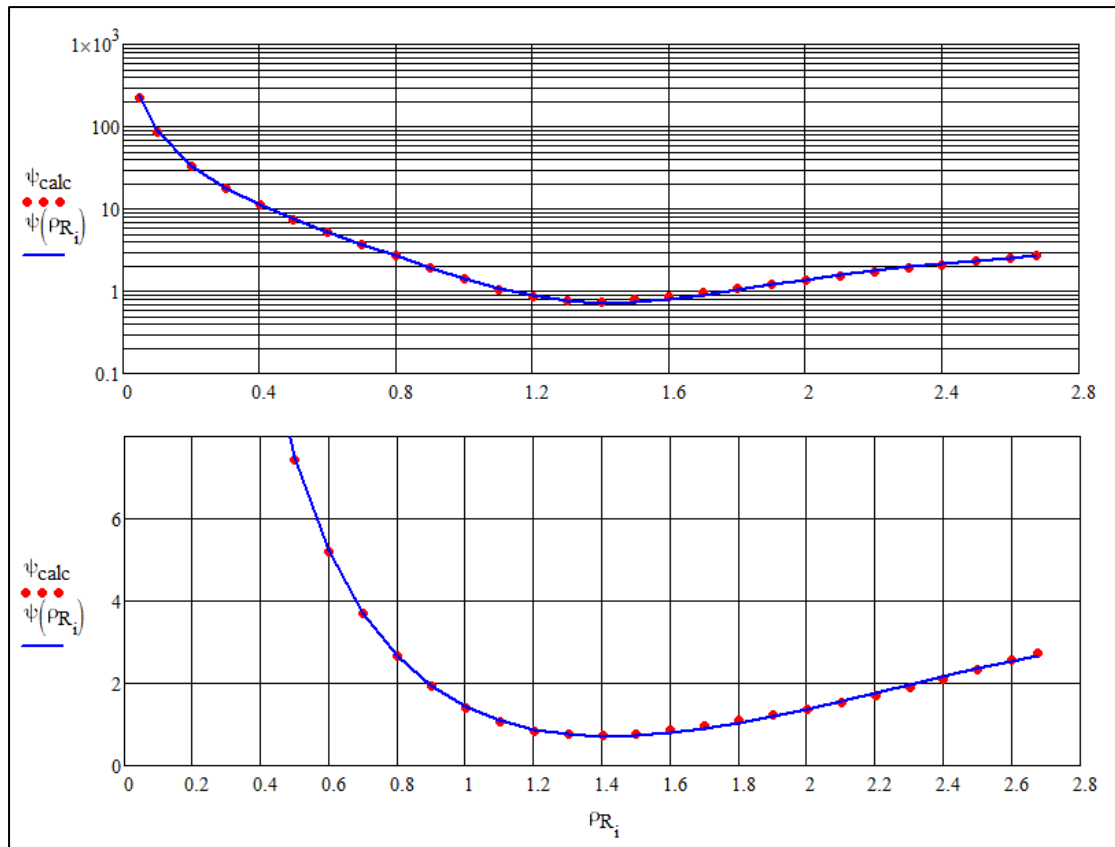
Σχήμα Π.2.2: Η κατανομή των τιμών Ψ_{calc} για το HFC-143a.



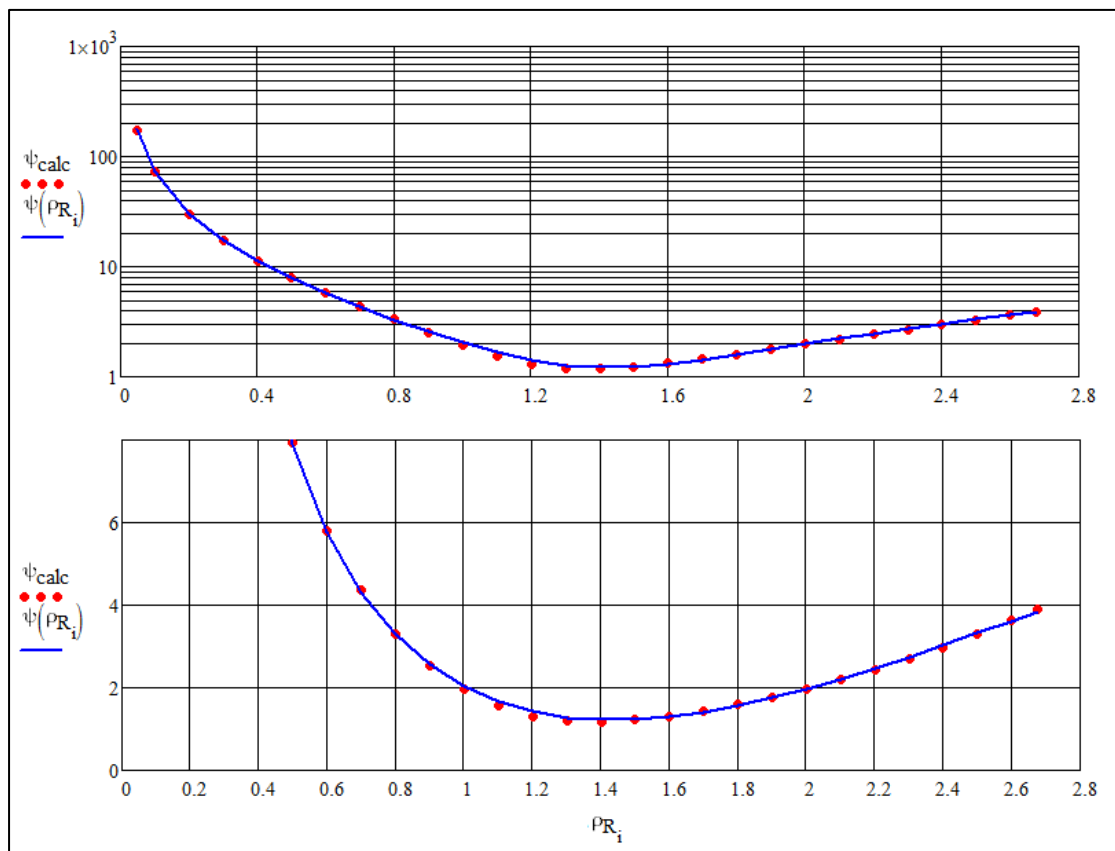
Σχήμα Π.2.3: Η κατανομή των τιμών ψ_{calc} για το HFC-125.



Σχήμα Π.2.4: Η προσαρμογή της $\psi^*(\rho_R)$ στις τιμές ψ_{calc} για το HFC-134a.



Σχήμα Π.2.5: Η προσαρμογή της $\psi^*(\rho_R)$ στις τιμές ψ_{calc} για το HFC-143a.



Σχήμα Π.2.6: Η προσαρμογή της $\psi^*(\rho_R)$ στις τιμές ψ_{calc} για το HFC-125.

Παράρτημα 3

ρ_R	Ar		HFC-134a		HFC-143a		HFC-125	
	$T_R \leq 3, p_R \leq 5$		$T_R \leq 3, p_R \leq 3$		$T_R \leq 3, p_R \leq 3$		$T_R \leq 3, p_R \leq 3$	
	κ^*	λ^*	κ^*	λ^*	κ^*	λ^*	κ^*	λ^*
0.05	0.17504	-0.00223	0.19791	-0.00796	0.20268	-0.00740	0.19187	-0.00624
0.1	0.35916	-0.00925	0.40799	-0.02962	0.41905	-0.02691	0.39546	-0.02406
0.2	0.75542	-0.03693	0.86914	-0.10353	0.89346	-0.09257	0.84089	-0.08942
0.3	1.19160	-0.07883	1.39011	-0.20378	1.43173	-0.17284	1.34353	-0.18291
0.4	1.67206	-0.12784	1.97552	-0.31501	2.03015	-0.25964	1.91342	-0.28757
0.5	2.20436	-0.17322	2.63700	-0.41713	2.6857	-0.34602	2.56785	-0.38029
0.6	2.79809	-0.20351	3.39446	-0.48701	3.41644	-0.41013	3.32208	-0.44231
0.7	3.46234	-0.21035	4.28640	-0.49177	4.26414	-0.41661	4.20085	-0.45096
0.8	4.21468	-0.17999	5.37995	-0.38428	5.29599	-0.31876	5.26226	-0.36489
0.9	5.07889	-0.09843	6.76582	-0.11195	6.59618	-0.06900	6.61005	-0.12147
1	6.08122	0.04154	8.52309	0.35372	8.24436	0.36247	8.36120	0.33303
1.1	7.23604	0.22461	10.66834	0.98375	10.26627	0.95382	10.56547	0.98745
1.2	8.54182	0.41653	13.14473	1.69368	12.61212	1.62599	13.15346	1.74249
1.3	9.99332	0.58255	15.86753	2.38305	15.18099	2.26932	15.98383	2.45664
1.4	11.58777	0.69403	18.76333	2.96510	17.87142	2.78315	18.93559	3.01256
1.5	13.32941	0.73251	21.76771	3.36720	20.61823	3.10084	21.97174	3.35534
1.6	15.22885	0.68874	24.83063	3.53588	23.40872	3.19789	25.15243	3.49247
1.7	17.30276	0.56243	27.97596	3.46967	26.28305	3.08731	28.60606	3.46623
1.8	19.57868	0.36461	31.35698	3.23809	29.32442	2.80738	32.48551	3.32096
1.9	22.09700	0.11549	35.20932	2.93776	32.64582	2.40788	36.94097	3.08700
2	24.91460	-0.15790	39.72873	2.62228	36.37887	1.93912	42.12591	2.78674
2.1	28.11017	-0.42430	45.00809	2.28434	40.6674	1.44547	48.22019	2.44747
2.2	31.77750	-0.65628	51.08654	1.89648	45.66509	0.96254	55.41503	2.09404
2.3	36.02217	-0.83427	58.02866	1.45083	51.53453	0.51638	63.80860	1.71469
2.4	40.96442	-0.94770	65.95971	0.96550	58.44449	0.12341	73.34090	1.26112
2.5	46.74125	-0.99625	75.06468	0.47259	66.56152	-0.20924	84.07974	0.74363
2.6	53.49912	-0.99217	85.58306	0.00646	76.03009	-0.48345	96.43183	0.24733
2.676	59.36440	-0.97131	94.70361	-0.31109	84.18317	-0.65899	107.1102	-0.09148

Πίνακας Π.3: Οι τιμές των παραμέτρων κ^* , λ^* για 28 τιμές πυκνότητας, για κάθε μέσο, στο αντίστοιχο εύρος πίεσης και θερμοκρασίας.

Βιβλιογραφία

- 1 Johannes Diderik Waals, *Over de Continuïteit van Den Gas-en Vloeistofoestand* (AW Sijthoff, 1873).
- 2 Otto Redlich and J. N. S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.," *Chemical Reviews* 44, no. 1 (1949): 233–244.
- 3 Giorgio Soave, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chemical Engineering Science* 27, no. 6 (1972): 1197–1203.
- 4 Michael S. Graboski and Thomas E. Daubert, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 17, no. 4 (1978): 443–448.
- 5 Ding-Yu Peng and Donald B. Robinson, "A New Two-constant Equation of State," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15, no. 1 (1976): 59–64.
- 6 R. Stryjek and J. H. Vera, "PRSV: An Improved Peng—Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures," *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64, no. 2 (1986): 323–333.
- 7 R. Stryjek and J. H. Vera, "PRSV—An Improved peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures," *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64, no. 2 (1986): 334–340.
- 8 Paul M. Mathias and Thomas W. Copeman, "Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept," *Fluid Phase Equilibria* 13 (1983): 91–108.
- 9 H. Kamerlingh Onnes, "Expression of the Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series," in *KNAW, Proceedings*, vol. 4, 1901, 1901–1902.
- 10 James A. Beattie and Oscar C. Bridgeman, "A New Equation of State for Fluids. II. Application to Helium, Neon, Argon, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, Air and Methane," *Journal of the American Chemical Society* 50, no. 12 (1928): [3133]–3138.
- 11 Manson Benedict, George B. Webb, and Louis C. Rubin, "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane," *The Journal of Chemical Physics* 8 (1940): 334.
- 12 Ch Tegeler, Roland Span, and Wolfgang Wagner, "A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures from the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28 (1999): 779.
- 13 Reiner Tillner-Roth and Hans Dieter Baehr, "An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures from 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 23, no. 5 (1994): 657–730.
- 14 Eric W. Lemmon and Richard T. Jacobsen, "An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1, 1, 1-trifluoroethane (HFC-143a) for Temperatures from 161 to 450 K and Pressures to 50 MPa," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29, no. 4 (2000): 521–552.
- 15 Eric W. Lemmon and Richard T. Jacobsen, "A New Functional Form and New Fitting Techniques for Equations of State with Application to Pentafluoroethane (HFC-125)," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34, no. 1 (2005): 69–108.
- 16 H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990(ITS-90)," *Metrologia* 27, no. 1 (1990): 3–10.
- 17 W. H. Hardy II, R. K. Crawford, and W. B. Daniels, "Experimental Determination of the P–T Melting Curve of Argon," *The Journal of Chemical Physics* 54 (1971): 1005.
- 18 R. Gilgen, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "Measurement and Correlation of the (pressure, Density, Temperature) Relation of Argon II. Saturated-liquid and Saturated-vapour Densities and Vapour Pressures Along the Entire Coexistence Curve," *The Journal of Chemical Thermodynamics* 26, no. 4 (1994): 399–413.
- 19 W. Wagner, "Eine Mathematisch Statistische Methode Zum Aufstellen Thermodynamischer Gleichungen-gezeigt Am Beispiel Der Dampfdruckkurve Reiner Fluidler Stoffe" (1974).
- 20 J. Ewers and W. Wagner, "A Method for Optimizing the Structure of Equations of State and Its Application to an Equation of State for Oxygen," *VDI Forschungsheft* 609 (1982): 27–34.
- 21 U. Setzmann and W. Wagner, "A New Method for Optimizing the Structure of Thermodynamic Correlation Equations," *International Journal of Thermophysics* 10, no. 6 (1989): 1103–1126.

- 22 J. W. Magee, "Measurements of Molar Heat Capacity at Constant Volume (C_V) for 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (R134a)," *International Journal of Refrigeration* 15, no. 6 (1992): 372–380.
- 23 Reiner Tillner-Roth and Dieter, Baehr, "Measurements of Liquid, Near-critical, and Supercritical (p, ρ, T) of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (R134a) and of 1, 1-difluoroethane (R152a)," *The Journal of Chemical Thermodynamics* 25 (1993).
- 24 H. Hou et al., "Experimental Densities for Compressed R134a," *International Journal of Refrigeration* 15, no. 6 (1992): 365–371.
- 25 Henrique JR Guedes and John A. Zollweg, "Speed of Sound in Liquid R134a," *International Journal of Refrigeration* 15, no. 6 (1992): 381–385.
- 26 A. R. H. Goodwin and M. R. Moldover, "Thermophysical Properties of Gaseous Refrigerants from Speed of Sound Measurements. I. Apparatus, Model, and Results for 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane R134a," *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990): 2741.
- 27 H. Wirbser et al., "Flow-calorimetric Specific Heat Capacities and Joule-Thomson Coefficients of CF_3CHF_2 (R227)-a New Working Fluid in Energy Technics-at Pressures up to 15 MPa and Temperatures Between 253 K and 423 K," *The Journal of Chemical Thermodynamics* 24, no. 7 (1992): 761–772.
- 28 John E. Dennis Jr, David M. Gay, and Roy E. Walsh, "An Adaptive Nonlinear Least-squares Algorithm," *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)* 7, no. 3 (1981): 348–368.
- 29 J. Li et al., "Equation of State for Hydrofluorocarbon Refrigerant Mixtures of HFC-125/143a, HFC-125/134a, HFC-134a/143a and HFC-125/134a/143a," *Fluid Phase Equilibria* 161, no. 2 (1999): 225–239.
- 30 Hirokazu Aoyama et al., "Vapor-liquid Coexistence Curves in the Critical Region and the Critical Temperatures and Densities of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (R-134a), 1, 1, 1-trifluoroethane (R-143a), and 1, 1, 1, 2, 3, 3-hexafluoropropane (R-236ea)," *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, no. 5 (1996): 1046–1051.
- 31 Yukihiro Higashi and Takeaki Ikeda, "Critical Parameters for 1, 1, 1-trifluoroethane (R-143a)," *Fluid Phase Equilibria* 125, no. 1 (1996): 139–147.
- 32 H. A. Duarte-Garza and J. W. Magee, "Subatmospheric Vapor Pressures for Fluoromethane (R41), 1, 1-difluoroethane (R152a), and 1, 1, 1-trifluoroethane (R143a) Evaluated from Internal-energy Measurements," *International Journal of Thermophysics* 20, no. 5 (1999): 1467–1481.
- 33 *Ibid.*
- 34 A. Yokozeki, H. Sato, and K. Watanabe, "Ideal-gas Heat Capacities and Virial Coefficients of HFC Refrigerants," *International Journal of Thermophysics* 19, no. 1 (1998): 89–127.
- 35 Shigeo Kuwabara et al., "Vapor-liquid Coexistence Curves in the Critical Region and the Critical Temperatures and Densities of Difluoromethane and Pentafluoroethane," *Journal of Chemical and Engineering Data* 40, no. 1 (1995): 112–116.
- 36 Y. Higashi, "Critical Parameters for HFC134a, HFC32 and HFC125," *International Journal of Refrigeration* 17, no. 8 (1994): 524–531.
- 37 T. O. Lüddecke and J. W. Magee, "Molar Heat Capacity at Constant Volume of Difluoromethane (R32) and Pentafluoroethane (R125) from the Triple-point Temperature to 345 K at Pressures to 35 MPa," *International Journal of Thermophysics* 17, no. 4 (1996): 823–849.
- 38 R. A. Wilsak and George Thodos, "An Equation of State: Its Development from Argon Data and Its Application to Other Substances," *AIChE Journal* 31, no. 5 (1985): 729–740.
- 39 John J. Costolnick and George Thodos, "A Reduced Equation of State for Gaseous and Liquid Substances," *AIChE Journal* 9, no. 2 (1963): 269–272.
- 40 Richard A. Wilsak and George Thodos, "Coexistence Behavior of the Vapor-liquid-solid Equilibrium States for Argon," *Journal of Chemical and Engineering Data* 29, no. 3 (1984): 255–262.
- 41 Harold G. Rackett, "Equation of State for Saturated Liquids," *Journal of Chemical and Engineering Data* 15, no. 4 (1970): 514–517.
- 42 Joseph J. Martin and Yu-Chun Hou, "Development of an Equation of State for Gases," *AIChE Journal* 1, no. 2 (1955): 142–151.
- 43 E.D. Rogdakis, I.P. Koronaki, E.G. Gorgoraptis, "Wilsak-Thodos Equation of State for Refrigerants", ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, forthcoming presentation, November 15-21, 2013, San Diego, California, USA.