

Lehrstuhl für Thermodynamik
Technische Universität München

**Das singuläre Verhalten der Temperaturleitfähigkeit am
kritischen Punkt, gemessen an chlorfreien Kältemitteln
mittels Dynamischer Lichtstreuung**

Martin Pitschmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. Johannes Straub, i.R.
2. Univ.-Prof. Wolfgang Polifke, Ph.D. (CCNY)

Die Dissertation wurde am 17.05.2001
bei der Technischen Universität München eingereicht und durch
die Fakultät für Maschinenwesen am 30.07.2001 angenommen.

Für meine Eltern

Vorwort

Mein besonderer Dank und meine aufrichtige Bewunderung gilt meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.-Ing. habil. J. Straub, der mir das Vertrauen zur Durchführung dieser Arbeit schenkte. Sein Interesse am Fortgang der Arbeit, seine stete Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion, seine wertvollen Anregungen, seine Offenheit, sein Verständnis und sein Rückhalt haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich danke für eine aussergewöhnlich vertrauensvolle und kollegiale Zusammenarbeit, die mich sowohl in fachlicher als auch in persönlicher Hinsicht sehr bereichert hat.

Herrn Professor Wolfgang Polifke Ph.D. (CCNY) danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und Herrn Professor Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer für den Vorsitz bei der mündlichen Prüfung.

Unseren Institutswerkstätten danke ich für die schnelle und präzise Fertigung vieler Anlagenkomponenten und die Unterstützung in konstruktiven und meßtechnischen Fragen.

Mein Dank gilt auch allen Kolleginnen, Kollegen und Studenten, die mich im Verlauf meiner Arbeit unterstützt haben. Besonders möchte ich an dieser Stelle meinen Bürokollegen und Freund Christoph Bartscher hervorheben, der meine Zeit am Lehrstuhl durch seinen humorvollen Optimismus entscheidend mitgeprägt hat.

Meiner Freundin Annette Langner danke ich ganz herzlich für das Redigieren des Textes und die liebevolle Unterstützung in den schwierigen Phasen dieser Promotion.

Für das hervorgebrachte Verständnis und den bedingungslosen Rückhalt schulde ich weiterhin meinem Freundeskreis großen Dank.

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München unter finanzieller Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

München, im August 2001

Martin Pitschmann

Kurzfassung

Das Verhalten der Temperaturleitfähigkeit wird in einem weiten Zustandsbereich um den kritischen Punkt untersucht. Mit der dynamischen Lichtstreuung als Meßmethode wurden Experimente mit den halogenierten Fluorkohlenwasserstoffen R32, R125, R134a, R143a und den binären Gemischen R410A und R507A durchgeführt. Mit Annäherung an den kritischen Punkt fällt die Temperaturleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ab. Sie kann mit den in dieser Arbeit entwickelten Gleichungen berechnet werden, die auf einfachen Potenzgesetzen basieren. Neben der Temperaturleitfähigkeit wurden die Brechzahl, die Dichte, die kritische Temperatur und der kritische Druck der Fluide gemessen bzw. berechnet.

Abstract

The behavior of the thermal diffusivity is studied in a wide region of state around the gas-liquid critical point. Applying the measuring method of dynamic light scattering, experiments were performed with the halogenated fluorocarbons R32, R125, R134a, R143a and the binary mixtures R410A and R507A. Approaching the critical point, the thermal diffusivity drops by several orders of magnitude. It can be expressed by the equations developed in this work, which are based on simple power laws. Besides the thermal diffusivity, the refractive index, the density and the critical parameters of the fluids were measured and calculated respectively.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie der Lichtstreuung	6
2.1	Streulichtphänomene	6
2.2	Das resultierende Streulicht	7
2.3	Korrelation und hydrodynamische Fluktuationen	9
2.4	Konzentrationsfluktuationen bei binären Gemischen	12
3	Experimentelle Realisierung	13
3.1	Der idealisierte Versuch	13
3.2	Der reale Versuch	15
3.2.1	Das homodyne Streulichtexperiment	15
3.2.2	Das heterodyne Streulichtexperiment	16
3.2.3	Einhaltung getroffener Annahmen	17
3.2.4	Limitierungen technischer und praktischer Art	23
3.3	Die Versuchsanordnung	28
3.3.1	Temperaturregelung und Druckerfassung	28
3.3.2	Bestimmung der kritischen Parameter	34
3.3.3	Messung des Brechungsindex	37
3.3.4	Messung der Temperaturleitfähigkeit	39
3.4	Anwendungsbereich und Meßgenauigkeiten	50
4	Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse	53
4.1	Universalität, Potenzgesetze und die Skalentheorie	55
4.2	Konventionen	63
4.3	R134a-Referenzprobe (Round-Robin)	67
4.4	Kritische Parameter	71
4.5	Dampfdruck	75
4.6	Brechungsindex	79
4.7	Dichte	82
4.8	Temperaturleitfähigkeit	90
4.8.1	Koexistenzgebiet und kritische Isochore	90
4.8.2	Isothermen	102
4.8.3	Neuer Ansatz	106

4.8.4 Die kritische Amplitude $a_{0_{KI}}$	112
5 Zusammenfassung	117
Literatur	120
A Auflistung der Anlagenkomponenten	131
B Auflistung der Meßdaten	132

Nomenklatur

Deutsche Buchstaben

a	$[m^2/s]$	Temperaturleitfähigkeit
a	$[-]$	Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit
a_0	$[m^2/s]$	kritische Amplitude
A	$[m^2]$	Fläche
A	$[-]$	Koeffizienten der Modellfunktion / Gl. (26)
b	$[-]$	Koeffizienten der Dampfdruckgleichung / Gl. (75)
c	$[-]$	Koeffizienten der Brechzahl / Gl. (76)
c	$[-]$	Konzentration
c_v	$[J/kg K]$	spezifische isochore Wärmekapazität
c_p	$[J/kg K]$	spezifische isobare Wärmekapazität
c	$[-]$	Koeffizienten der Dichte / Gl. (78)
d, D	$[m]$	Durchmesser
D_s	$[m^2/s]$	Schalldämpfungskoeffizient
e	$[-]$	Koeffizienten der Dichte / Gl. (80)
\vec{E}	$[V/m]$	elektrische Feldstärke
f	$[1/s]$	Frequenz
f	$[m]$	Fokussierlänge
f	$[-]$	Koeffizienten der Dichte / Gl. (81)
f	$[-]$	Kohärenzfaktor
g	$[-]$	normierte Autokorrelationsfunktion
G	$[-]$	Autokorrelationsfunktion
Δh	$[J/kg]$	spezifische Verdampfungsenthalpie
I	$[W/m^2]$	Lichtintensität
I	$[A]$	Stromstärke
\vec{k}	$[-]$	Wellenvektor
k_B	$[J/K]$	Boltzmann-Konstante
l, L	$[m]$	Länge
LL	$[cm^3/mol]$	Lorentz-Lorenz-Konstante
M	$[kg/kmol]$	Molmasse
n	$[-]$	Brechzahl
N	$[-]$	Anzahl
p	$[MPa]$	Druck

P	[W]	Leistung
\vec{q}	[–]	Streuvektor
q	[–]	Betrag des Streuvektors
r	[m]	Radius
r	[–]	nichtlineares Bestimmtheitsmaß
R	[J/mol K]	molare Gaskonstante
R	[Ω]	Widerstand
\Re	[1/m ²]	Rayleighkoeffizient
\vec{r}, \vec{R}	[–]	Ortsvektor
SD	[–]	Standardabweichung
S/N	[–]	Signal to Noise ratio
S	[–]	Spektrum
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
u	[Ω]	Koeffizienten der elektr. Spannung / Gl. (48)
U	[V]	Stromspannung
v	[m ³ /kg]	spezifisches Volumen
V	[m ³]	Volumen
Z	[–]	Realgasfaktor

Griechische Buchstaben

α	[–]	Quantenausbeute
α	[rad]	Winkel
β	[–]	kritischer Exponent der Dichte
γ	[rad]	Prismawinkel
Γ	[rad/s]	Linienbreite der Lorentzverteilung
ϵ	[–]	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	[As/Vm]	elektrische Feldkonstante
ζ	[m]	Korrelationslänge
η	[N s/m ²]	dynamische Viskosität
Θ	[rad]	Streuwinkel
λ	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit
λ	[m]	Lichtwellenlänge
μ	[–]	kritischer Exponent aus Gl. (82)

ν	$[-]$	Sub-Volumen
∇	$[-]$	Nabla-Operator
ρ	$[kg/m^3]$	Dichte
σ	$[-]$	reduzierte Dichtedifferenz
τ	$[-]$	reduzierte Temperaturdifferenz
τ	$[s]$	Zeit
ϕ	$[m]$	Durchmesser
ϕ	$[rad]$	Polarisationswinkel
χ	$[1/MPa]$	Kompressibilität
χ_e	$[-]$	dielektrische Suszeptibilität
ω	$[rad/s]$	Kreisfrequenz
ω	$[rad]$	Winkel
Ω	$[sr]$	Raumwinkel

Indices

c	kritisch
c	charakteristisch
COH	Kohärenz
ho	homodyne
he	heterodyne
i	Zählvariable
j	Zählvariable
K	nach Kruppa
KI	kritische Isochore
LO	Lokaler Oszillator
m	mittlerer
m	gemessen
n	Zählvariable
0	original
P	Fernpunkt
r	reduziert
s	gestreut
W	nach Wagner
x	Richtung der ersten Koordinate

y	Richtung der zweiten Koordinate
z	Richtung der dritten Koordinate
68	Temperaturskala IPTS-68
90	Temperaturskala ITS-90
°	in Grad Celsius
'	Flüssigphase
”	Gasphase

Mathematische Zeichen

\vec{x}	Vektor
$\vec{\vec{x}}$	Tensor
\bar{x}	arithmetisches Mittel
\hat{x}	berechneter Funktionswert
\cdot	Produkt
\circ	Skalarprodukt
\otimes	dyadisches Produkt
Δ	Differenz
div	Divergenz
grad	Gradient
lim	Grenzwert
∂	partiell Differential
\approx	ungefähr
\rightarrow	strebt gegen
∞	unendlich
∇	Nabla-Operator
$\langle \rangle$	zeitlicher Mittelwert

1 Einleitung

Bereits im Jahr 1974 machten die amerikanischen Forscher **M. Molina** und **F. Sherwood Rowland** auf die von den vollhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) ausgehende Gefahr für die Ozonschicht aufmerksam. Zusammen mit dem Niederländer **P. Crutzen** erhielten sie dafür im Jahr 1995 den Nobelpreis der Chemie. Die internationale Politik reagierte jedoch erst auf diese Problematik, als im Jahr 1985 das Ozonloch über der Antarktis entdeckt wurde.

Obwohl die FCKW selbst nicht katalytisch wirken, bilden sie beim Erreichen der Stratosphäre durch die erhöhte ultraviolette Strahlung Chlor-Radikale, die den Ozonabbau beschleunigen. Da die Ozonschicht schädliche UV-B-Strahlung absorbiert, ist bei einer Vergrößerung des Ozonlochs mit einer zunehmenden Gefährdung von Mensch, Tier und Pflanzen zu rechnen.

Als Maß für die ozonschädigende Wirkung der Stoffe wurde das Ozon-Zerstörungspotential ODP (Ozone Depletion Potential) definiert. Dieses berücksichtigt neben der direkten katalytischen Wirkung auch die Lebensdauer der Kältemittel und wird auf das Zerstörungspotential von R11 bezogen ($ODP_{R11} = 1$).

Die in Tabelle 1 aufgelisteten halogenierten Kohlenwasserstoffe sind chlorfrei ($ODP=0$) und ebenso wie Kohlendioxid CO_2 am Treibhauseffekt beteiligt. Als Maß für den Einfluß auf den Treibhauseffekt dient das globale Erwärmungspotential GWP (Global Warming Potential). Die in Tabelle 1 angegebenen GWP-Werte beziehen sich auf den Erwärmungseinfluß von CO_2 in einem Zeithorizont von 100 Jahren.

Um den Einfluß der einzelnen Kältemittel auf den Treibhauseffekt besser vergleichen zu können, wurde der TEWI-Wert (Total Equivalent Warming Impact) eingeführt. Dieser bezieht neben dem direkten Einfluß der Kältemittel (GWP-Wert) auch die bei Betreibung der Kälteanlage verursachte CO_2 -Emission mit ein. Da die Kältemittel zum Teil einige Jahre benötigen, um in die Atmosphäre aufzusteigen, sind die vollen Auswirkungen der FCKW auf das Erdklima schwer absehbar.

Tabelle 1: *Eigenschaften möglicher Ersatzkältemittel, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden*

Substanz	Formel	SP [°C]	LD [a]	GWP _(100a) [CO ₂ =1]	UZG [% _{vol}]	TOX [ppm]
R32	CH_2F_2	-51,8	6	580	14,6	1000
R125	C_2HF_5	-48,6	28	3200	-	1000
R134a	$C_2H_2F_4$	-26,1	16	1300	-	1000
R143a	$C_2H_3F_3$	-47,4	41	4400	7,1	1000
R410A	R32/125	-51,0	n.b.	1890	-	1000
R507A	R143a/125	-47,0	n.b.	3800	-	1000

Quellen: **Watanabe** [1], **Bitzer GmbH** [2]

SP: Siedepunkt

LD: Lebensdauer

UZG : Untere Zündgrenze (Volumen % in trockener Luft)

TOX : Toxizität (Grenzwert in ppm)

GWP : Globales Erwärmungspotential

Die Suche nach chlorfreien Stoffen, die in Kälteanlagen als Arbeitsfluide verwendet werden können, beginnt mit der Erforschung ihrer thermodynamischen Eigenschaften. Sind diese ausreichend bekannt, kann ihre Eignung als Kältemittel abgeschätzt werden. Erfüllt ein Fluid die thermodynamischen Anforderungen, fließen wirtschaftliche und praktische Aspekte (z.B. Entzündlichkeit, chemische Stabilität oder Toxizität) in die Beurteilung mit ein.

Bei der weltweiten Suche nach umweltverträglichen Kältemitteln nimmt die International Energy Association (IEA) eine wichtige Position ein. Im Rahmen der IEA-Annex18-Kooperation („Thermophysical Properties of the Environmentally Acceptable Refrigerants“) wird der Stoffdatenbestand möglicher alternativer Kältemittel ständig erweitert und präzisiert. Auch die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der IEA-Annex18-Kooperation erstellt.

Dabei wurden als Versuchssubstanzen die chlorfreien Kältemittel R32, R125, R143a, R410A und R507A verwendet. Gemäß dem heutigen Wissensstand sind diese Substanzen für den Einsatz in Kälteanlagen geeignet. Von der Kältemittelindustrie wer-

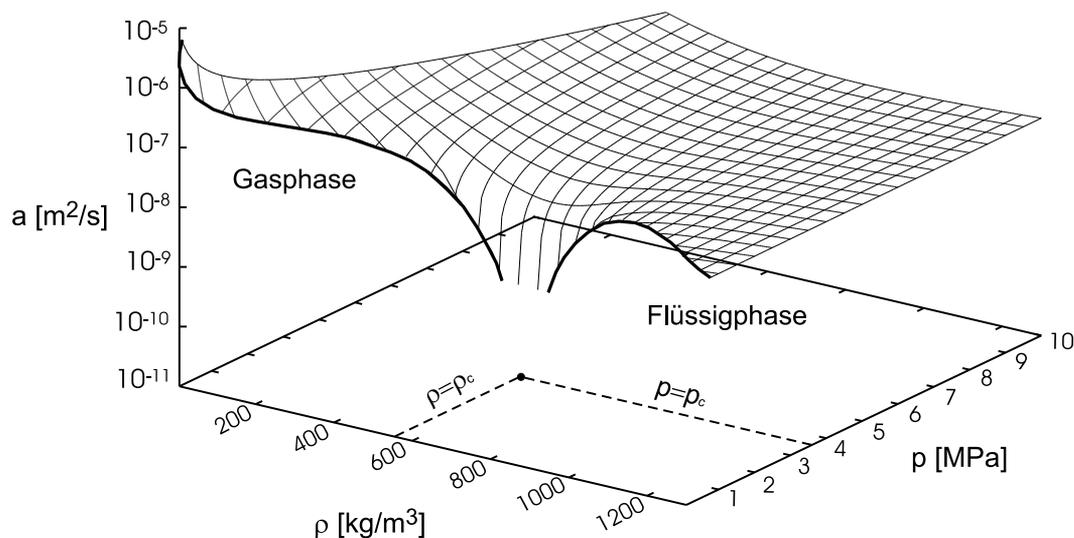


Abb. 1: Die Temperaturleitfähigkeit von R125 dargestellt als Funktion von Druck p und Dichte ρ

den sie deshalb als künftige Arbeitsmittel in Betracht gezogen. Da die Stoffe R32 und R143a brennbar sind, wird ihnen das nicht entflammbare Kältemittel R125 beigemischt. Vor allem die binären Gemische R410A (R32/R125; 50/50 %_{gew.}) und R507A (R143a/R125; 50/50 %_{gew.}) sind von großem Interesse, da sie ein (nahe-) azeotropes Verhalten aufweisen. Dies ist in praktischer Hinsicht relevant, da sich im Fall einer Leckage ihre Zusammensetzung nicht ändert. Beide Gemische werden inzwischen kommerziell angeboten; das Gemisch R410A soll das Kältemittel R22 ersetzen und R507A gilt als hoffnungsvolle Alternative für R502.

Als Meßmethode wird die Photonenkorrelationspektroskopie angewandt, die sich auch für das nahekritische Zustandsgebiet eignet. Im Vergleich mit den klassischen thermischen Verfahren, die auf Temperaturdifferenzen und -änderungen basieren, bietet dieses optische Meßverfahren zwei wesentliche Vorteile: Die Temperaturleitfähigkeit kann ohne aufwendige Kalibrierungen und Korrekturen bestimmt werden. Zudem befindet sich das Versuchsfluid im thermodynamischen Gleichgewicht. Somit können Experimente in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes durchgeführt werden, oh-

ne daß die Meßergebnisse durch dynamische Temperaturlausbreitung (Piston-Effekt) oder durch Konvektion im Fluid verfälscht werden. Verglichen mit den Gleichgewichtsgrößen (p, v, T) , die unter Verwendung der heutigen Meßtechnik schnell und genau erfaßt werden können, sind die Experimente zur Messung der Transportgrößen (a, λ, η) nach wie vor komplex und aufwendig. Für die in dieser Arbeit untersuchten Kältemittel enthält der Meßdatenbestand der Temperaturleitfähigkeit deshalb in vielen Zustandsbereichen noch große Lücken. Um diese zu verkleinern, soll in der vorliegenden Untersuchung die Temperaturleitfähigkeit der Versuchssubstanzen systematisch in einem weiten Gebiet um den kritischen Punkt gemessen werden.

Wie in Abb. 1 zu sehen ist, weist die Temperaturleitfähigkeit am kritischen Punkt ein singuläres Verhalten auf, wobei sie mit Annäherung an ihn um mehrere Größenordnungen abnimmt. In der nahen Umgebung des kritischen Punktes kann sie entlang definierter thermodynamischer Pfade mit einfachen Potenzgesetzen beschrieben werden. Deren Exponenten sind nach der Renormierungsgruppentheorie (**Wilson** [3]) universell und somit stoffunabhängig.

Da viele experimentell bestimmte Exponenten vom theoretischen Wert abweichen, kommt den Messungen der Temperaturleitfähigkeit im nahekritischen Gebiet große Bedeutung zu. Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Zustandsgebiet berücksichtigt darüber hinaus sowohl den sogenannten Cross-Over-Bereich als auch das Gebiet weitab des kritischen Punktes, in dem die kritischen Phänomene bedeutungslos sind.

Neben der Temperaturleitfähigkeit werden in der vorliegenden Untersuchung die kritischen Parameter (T_c, p_c, n_c) sowie die Dampfdruckkurven und Brechzahlen gemessen. Aus letzteren werden mit der Lorentz-Lorenz-Beziehung die Fluidichten berechnet.

Soweit vorhanden, sollen dann Meßwerte und Korrelationsgleichungen aus der Literatur herangezogen werden, um anhand eines Datenvergleiches die Genauigkeit der verwendeten Versuchsanlage zu überprüfen. Im Anschluß daran sollen bereits bestehende Korrelationsgleichungen an die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Dampf-

drücke, Brechzahlen und Dichten angepaßt werden, um ihre Berechnung im untersuchten Zustandsbereich zu ermöglichen.

Schließlich soll aus den gemessenen Größen der Temperaturleitfähigkeit eine allgemeingültige Korrelationsgleichung entwickelt werden, die das singuläre Verhalten der Temperaturleitfähigkeit am kritischen Punkt berücksichtigt, dabei aber gleichzeitig mit möglichst wenigen Koeffizienten auskommt.

2 Theorie der Lichtstreuung

2.1 Streulichtphänomene

Streulichtphänomene beruhen auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie. Ein Teil der eingestrahlten Energie wird während dieses Vorgangs in alle Richtungen gestreut. Die ursprüngliche Lichtwelle geht deshalb energieärmer und in einigen Fällen zusätzlich frequenzverschoben aus dem Streuprozess hervor. Abhängig von Größe und Art des Streukörpers besitzt das Streulicht charakteristische Eigenschaften, die sich in seiner Intensität und Frequenz widerspiegeln. Auf der Analyse des von Materie gestreuten Lichts basieren alle optischen Meßverfahren.

In Analogie zur Mechanik werden Phänomene, bei denen die Materie durch die Wechselwirkung mit Licht eine Energiezunahme erfährt als inelastisch, anderenfalls als elastisch bezeichnet. Die bekanntesten Streuprozesse sind die Mie-, Raman-, Brillouin, Rayleigh-Streuung und die Fluoreszenz. Bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit mittels Dynamischer Lichtstreuung wird ausschließlich die Rayleigh-Streuung betrachtet. Dieser elastische Streuprozess ist durch die im Vergleich zur Lichtwellenlänge kleinen geometrischen Abmessungen der Streukörper charakterisiert. Zugleich besitzt das Rayleigh-Streulicht die gleiche Frequenz wie das einfallende Licht; es findet keine Frequenzverschiebung statt.

In Kapitel 2 werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen der verwendeten Meßtechnik vorgestellt, da deren Verständnis für die erfolgreiche Durchführung von Streulichtexperimenten notwendig ist. In den Werken von **Lastovka** [4], **Berne & Pecora** [5], **Chu** [6], **Cummins** [7], **Cummins & Pike** [8] und **Pecora** [9] wird die Theorie der Lichtstreuung ausführlich behandelt.

Alle Herleitungen beziehen sich auf Fluide, bei denen die Korrelationslänge der Dichtefluktuationen größer als die Wechselwirkungslänge der Moleküle ist. Um die Temperaturleitfähigkeit transparenter Fluide mittels Dynamischer Lichtstreuung messen zu können, muß der Zusammenhang zwischen dem resultierenden Streu-

licht und der Transportgröße bekannt sein. Im folgenden Kapitel wird das vom Detektor erfaßte resultierende Streulicht berechnet. In Kapitel 2.3 wird dann der Zusammenhang zwischen diesem und der Temperaturleitfähigkeit hergestellt.

2.2 Das resultierende Streulicht

Für die Berechnung des resultierenden Streulichts bieten sich zwei Alternativen. Dabei handelt es sich neben dem molekularen Ansatz, der in den Werken von **Fixmann** [10], **Zwanzig** [11], **Gabriel** [12] zu finden ist, um die von **Smoluchowski** [13] und **Einstein** [14] entwickelte Fluktuationstheorie.

Für den in dieser Arbeit betrachteten Streuprozeß stimmen die Ergebnisse beider Ansätze überein. An dieser Stelle soll die Fluktuationstheorie verfolgt werden, da diese im Vergleich mit dem molekularen Ansatz den Streuvorgang sehr einfach und anschaulich modelliert. **Einstein** betrachtet das Fluid als Kontinuum und ermöglicht damit die Verwendung thermodynamischer und somit makroskopischer Größen. Wie in Abb. 2 dargestellt, wird das Streuvolumen in viele Sub-Volumina unterteilt. Die Abmessungen ν der Sub-Volumina sind klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichts ($\nu \ll \lambda^3$), so daß das elektromagnetische Feld in jedem Sub-Volumen als homogen angesehen werden kann.

Nach **Onsager** [15] können zur Beschreibung der mikroskopischen Dichtefluktuationen dieselben Gesetze (Hydrodynamische Gleichungen) verwendet werden, wie sie für makroskopische Relaxationsvorgänge gelten. Depolarisationseffekte werden nicht berücksichtigt und da das Fluid als isotrop angesehen wird, kann die dielektrische Suszeptibilität χ_e als skalare Größe behandelt werden. Das von einem Sub-Volumen ausgehende Streulicht \vec{E}_s läßt sich als Funktion des einfallenden Lichts \vec{E}_0 in der Form

$$\vec{E}_s(t) = \vec{E}_0 \cdot (1 + \chi_e(t)) \cdot \epsilon_0 \quad (1)$$

darstellen, wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und $(1 + \chi_e(t))$ die zeitabhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon(t)$ bezeichnet. An der

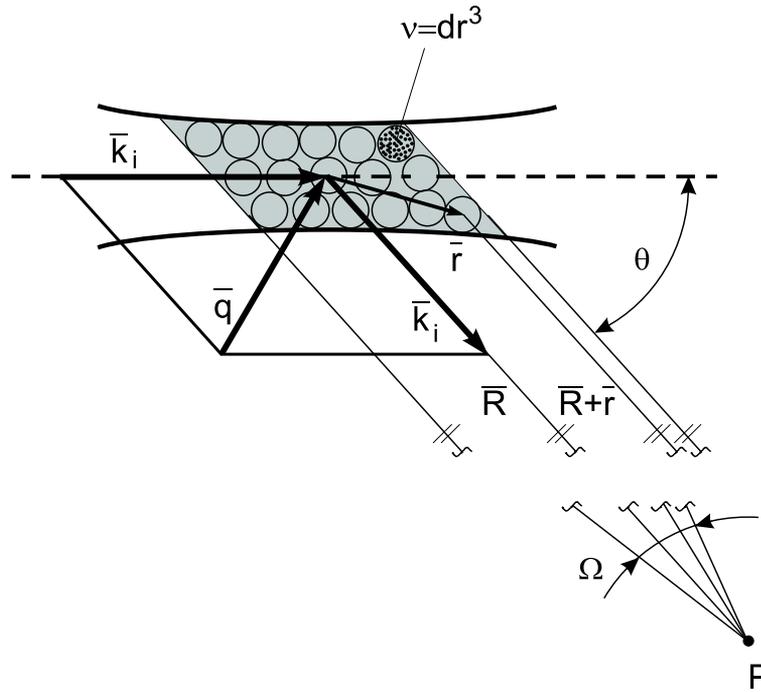


Abb. 2: Die Streulichtgeometrie

Detektorfläche wird die Summe der überlagerten Streubeiträge aller Sub-Volumina registriert, die als unabhängige Streuzentren betrachtet werden und nicht in Korrelation stehen.

Nach der klassischen Wellentheorie kann die einfallende elektromagnetische Welle als Funktion des Ortes \vec{r} und der Zeit t in komplexer Form dargestellt werden:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) \cdot e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega t)} \quad (2)$$

Dabei steht $\vec{E}_0(\vec{r}, t)$ für die komplexe Amplitude, \vec{k} für den Wellenvektor mit $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ und ω für die Winkelgeschwindigkeit der Welle. Wie in Abb. 2 dargestellt, wird die Streuebene von den Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_s des einfallenden bzw. vom Sub-Volumen gestreuten Lichts aufgespannt. Das einfallende Licht ist senkrecht zu dieser Streuebene polarisiert. Am Betrachterpunkt P wird das resultierende Streulicht \vec{E}_P registriert. Dieses setzt sich aus den gestreuten Lichtwellen aller Sub-Volumina des Streuvolumens zusammen und wird mittels Superposition bestimmt. Die Komponente in Richtung \vec{k}_s mit

der Polarisationsrichtung senkrecht zur Streuebene berechnet sich zu

$$E_P(R, t) = \frac{-E_0 k_s^2}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot e^{i(k_s R - \omega t)} \cdot \int_V e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \Delta\chi_e(\vec{r}, t) d^3r \quad (3)$$

mit \vec{R} als Ortsvektor des Fernpunkts P und dem sogenannten Streuvektor \vec{q} .

Der Streuvektor berechnet sich als Differenz aus einfallendem und gestreutem Wellenvektor zu $\vec{q} = (\vec{k}_i - \vec{k}_s)$. Da bei der betrachteten Rayleigh-Streuung keine Frequenzverschiebung auftritt ($|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s|$) ergibt sich der Betrag des Streuvektors zu

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n}{\lambda_L} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad , \quad (4)$$

wobei λ_L die Lichtwellenlänge im Vakuum und n den Brechungsindex des Fluids bezeichnet. Das Integral in Gleichung (3) wird als Interferenzintegral bezeichnet und bestimmt die Phase und Amplitude des resultierenden Streulichts. Mittels räumlicher Fouriertransformation ($\vec{r} \rightarrow \vec{q}$) wird Gleichung (3) in Gleichung (5) umgewandelt:

$$E_P(R, t) = \frac{-E_0 k_s^2}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot e^{i(k_s R - \omega t)} \cdot \Delta\chi_e(\vec{q}, t) \quad . \quad (5)$$

Dabei stellt $\Delta\chi_e(\vec{q}, t)$ die Komponente der resultierenden Suszeptibilitätsfluktuationen in \vec{q} -Richtung dar.

2.3 Korrelation und hydrodynamische Fluktuationen

Wie aus Gleichung (5) hervorgeht, bestimmen Fluktuationen der örtlichen dielektrischen Suszeptibilität $\Delta\chi_e(\vec{r}, t)$ das Verhalten des registrierten Streulichts. Die örtliche dielektrische Suszeptibilität schwankt um die Gleichgewichtsgröße χ_{e_0} des gesamten Fluids und wird mit

$$\chi_e(\vec{r}, t) = \chi_{e_0} + \Delta\chi_e(\vec{r}, t) \quad (6)$$

beschrieben. Bei reinen Fluiden kann $\Delta\chi_e(\vec{r}, t)$ in einem großen Temperaturbereich ausschließlich als Funktion der Dichte dargestellt werden:

$$\Delta\chi_e(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial\chi_e}{\partial\rho} \right)_T \cdot \Delta\rho(\vec{r}, t) \quad . \quad (7)$$

Das Verhalten des registrierten Streulichts spiegelt somit das Verhalten der Dichtefluktuationen im Streuvolumen wieder, die durch die thermische Molekularbewegung verursacht werden.

Da die mikroskopischen Dichtefluktuationen nach unregelmäßigem Muster verlaufen, ist das resultierende Intensitätssignal als ihre Überlagerung stochastischer Natur. Mittels Autokorrelation ist es möglich, aus dieser Signalüberlagerung das charakteristische Abklingverhalten der Fluktuationen zu bestimmen. Die Autokorrelationsfunktion der registrierten Lichtintensität $I(t)$ ist definiert als

$$G(\tau) = \lim_{t_2 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_2} \cdot \int_{t_1=0}^{t_2} I(t) \cdot I(t + \tau) \, dt \quad (8)$$

mit dem frei wählbaren Zeitintervall τ und der Zeit t . Bei großer Integrationsdauer ($t \rightarrow \infty$) ist die Korrelationsfunktion zeitunabhängig und lediglich eine Funktion des gewählten Zeitintervalls τ .

Die Korrelationsfunktion $G(\tau)$ kann in ihrer normierten Form $g(\tau)$ dargestellt werden, indem sie durch ihren Anfangswert $G(\tau = 0)$ geteilt wird:

$$g(\tau) = \frac{G(\tau)}{G(0)} = \frac{\langle I(0) \cdot I(\tau) \rangle}{\langle I(0)^2 \rangle} \quad . \quad (9)$$

Die Klammern „ $\langle \rangle$ “ stellen die zeitliche Mittelung dar. In der Praxis, bei Verwendung eines digitalen Korrelators, wird die Autokorrelationsfunktion diskretisiert. Dazu wird die Zeit t und das Zeitintervall τ durch ein Vielfaches der sogenannten Sample-Zeit Δt mit

$$t = j \cdot \Delta t \quad j = 0, 1, \dots \quad (10)$$

$$\tau = i \cdot \Delta t \quad i = 1, 2, \dots \quad (11)$$

ersetzt. Durch die Diskretisierung der Zeit erhält Gleichung (12) die Form:

$$G_n(i, \Delta t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=0}^n I(j\Delta t) \cdot I(j\Delta t + i\Delta t) \quad . \quad (12)$$

Die richtige Wahl von τ ist bei der Durchführung von Messungen von großer Bedeutung.

Um das Abklingverhalten der mikroskopischen Dichtefluktuationen beschreiben zu können, werden die hydrodynamischen Gleichungen verwendet, die aus Massen-, Impuls- und Energieerhaltung bestehen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u} \otimes \vec{u}) + \text{grad}(p) + \text{div}(\vec{\tau}) = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \text{div}(\rho e \vec{u}) - \lambda \nabla^2 T + \text{div}(p \vec{u}) + \text{div}(\vec{\tau} \vec{u}) = 0 \quad . \quad (15)$$

Dabei dient \vec{u} als Geschwindigkeitsvektor, $\vec{\tau}$ als Spannungstensor, e als Summe der inneren und kinetischen Energien und λ als Wärmeleitfähigkeit. Indem die hydrodynamischen Gleichungen linearisiert und mittels Fourier-Laplace-Analyse gelöst werden (**Berne&Pecora** [5], **Mountain** [16]), erhält die normierte Korrelationsgleichung der Dichtefluktuationen die Form:

$$\begin{aligned} g(\tau) &= \frac{G(\vec{q}, \tau)}{G(\vec{q}, 0)} = \frac{\langle \Delta \rho(\vec{q}, 0) \cdot \Delta \rho(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle \Delta \rho(\vec{q}, 0)^2 \rangle} \quad (16) \\ &= \left[\frac{c_p - c_v}{c_v} \right] \cdot \exp(-a q^2 \tau) + \frac{c_v}{c_p} \cdot \exp(-D_s q^2 \tau) \cdot \cos(c_s q \tau) \quad . \end{aligned}$$

Darin bezeichnet a die Temperaturleitfähigkeit, D_s den Schallabsorptionskoeffizienten und c_s die Schallgeschwindigkeit. Der vordere Term in Gleichung (16) stellt den Rayleigh-Anteil dar, während der hintere Term den Brillouin-Anteil im Streulicht verursacht. Während der Rayleigh-Anteil mit lokalen Entropiefluktuationen bei konstantem Druck interpretiert wird, kann der Brillouin-Anteil durch lokale adiabate Druckfluktuationen erklärt werden. Bei den folgenden Betrachtungen wird ausschließlich der Rayleigh-Anteil berücksichtigt.

Die Auswirkungen des Brillouin-Anteils auf die Messungen wird in Kapitel 3.2.3 ausführlich erläutert.

2.4 Konzentrationsfluktuationen bei binären Gemischen

In der vorliegenden Arbeit wurden reine Kältemittel und binäre Mischungen aus diesen untersucht. Da die vorgestellten theoretischen Grundlagen für Reinstoffe entwickelt wurden, wird an dieser Stelle deren Gültigkeit für die Gemische überprüft.

Bei binären Fluiden resultieren die Fluktuationen der dielektrischen Suszeptibilität $\Delta\chi_e(t)$ wie bei den Reinstoffen aus Dichtefluktuationen. Gleichzeitig werden sie von lokalen Konzentrationsfluktuationen $\Delta c(t)$ verursacht. Gleichung (7) muß deshalb um einen Term erweitert werden und ergibt sich zu:

$$\Delta\chi_e(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial\chi_e}{\partial\rho}\right)_{T,c} \cdot \Delta\rho(\vec{r}, t) + \left(\frac{\partial\chi_e}{\partial c}\right)_{T,\rho} \cdot \Delta c(\vec{r}, t) \quad (17)$$

Das fluktuierende Verhalten der dielektrischen Suszeptibilität $\Delta\chi_e(\vec{r}, t)$ kann mit den hydrodynamischen Gleichungen ebenfalls beschrieben werden. Deren Lösung, siehe z.B. **Mountain & Deutch [17]**, besteht wie bei den Reinstoffen aus einem Rayleigh- und einem Brillouin-Anteil.

Der für diese Arbeit relevante Rayleigh-Anteil besteht in diesem Fall aus Temperatur- und Konzentrationsdiffusion. Nach **Wu [18]** läßt sich der Diffusionskoeffizient mittels dynamischer Lichtstreuung messen, wenn sich die Brechzahlen der einzelnen Komponenten um mehr als 5% unterscheiden. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gemische R410A und R507A trifft dieses Kriterium nicht zu. Die Gemische können folglich wie Reinstoffe behandelt werden.

3 Experimentelle Realisierung

3.1 Der idealisierte Versuch

Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, wird bei der Rayleigh-Streuung das resultierende Streulichtfeld am Fernpunkt P durch mikroskopische Dichtefluktuationen bestimmt. Die Stärke des elektrischen Feldes $|\vec{E}_P(\vec{q}, t)|$ ist nach Gleichung (5) bzw. (7) proportional zu den Dichtefluktuationen $\Delta\rho(\vec{q}, t)$ in \vec{q} -Richtung:

$$|\vec{E}_P(\vec{q}, t)| \sim \Delta\chi_e(\vec{q}, t) \sim \Delta\rho(\vec{q}, t) \quad . \quad (18)$$

Die Autokorrelationsfunktion $G_1(\tau)$ des resultierenden elektrischen Feldes ist nach Gleichung (16) eine Exponentialfunktion und proportional zu:

$$G_1(\tau) = \langle |\vec{E}_P(0)| \cdot |\vec{E}_P(\tau)| \rangle \sim \exp(-a q^2 \tau) \quad (19)$$

Gleichung (19) stellt die Autokorrelationsfunktion für den sogenannten homodynen Fall dar. In diesem Fall wird vom Lichtdetektor ausschließlich das vom Fluid gestreute Licht erfaßt.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, wird bei Streulichtexperimenten häufig ein kohärenter Lichtstrahl dem Streulicht überlagert, um eine Signalverstärkung zu erzielen. Bei dieser Meßmethode umgeht der Referenzstrahl \vec{E}_{LO} durch Strahlteilung das Streuvolumen, bevor er wieder mit dem Streulicht überlagert wird. Der Referenzstrahl oder sogenannte lokale Oszillator muß in der Autokorrelationsfunktion wie folgt berücksichtigt werden:

$$G_2(\tau) = \langle |\vec{E}_P(0) + \vec{E}_{LO}(0)| \cdot |\vec{E}_P(\tau) + \vec{E}_{LO}(\tau)| \rangle \quad . \quad (20)$$

Die bei Streulichtexperimenten eingesetzten Lichtdetektoren, die auch als Photomultiplier bezeichnet werden, reagieren auf die Intensität $I_P(t)$ des Streulichts. Die am digitalen Korrelator berechnete Autokorrelationsfunktion $G_2^*(\tau)$ bezieht sich somit auf die Lichtintensität, die über die Beziehung

$$I_P(t) \sim |\vec{E}_P(t)|^2 \quad (21)$$

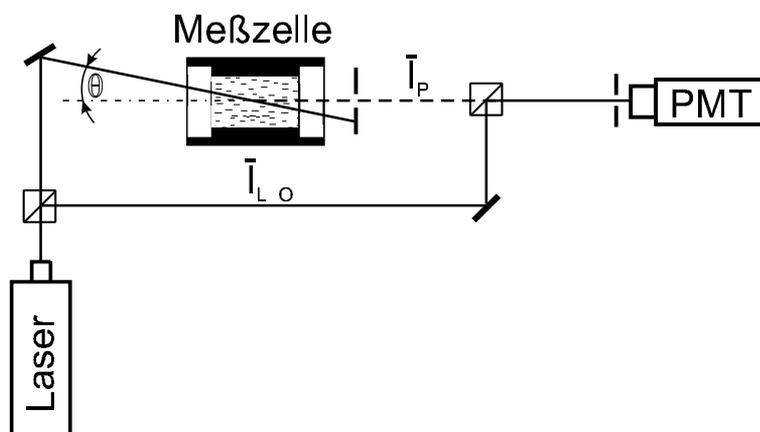


Abb. 3: Meßprinzip der Photonenkorrelationsspektroskopie

mit dem elektrischen Feld verknüpft ist. Unter Einbeziehung der Gleichungen (20) und (21) stellt sich die gemessene Autokorrelationsfunktion $G_2^*(\tau)$ in folgender Form dar:

$$G_2^*(\tau) = \langle |\vec{E}_P(0) + \vec{E}_{LO}(0)|^2 \cdot |\vec{E}_P(\tau) + \vec{E}_{LO}(\tau)|^2 \rangle . \quad (22)$$

Durch Ausmultiplizieren der Terme sowie durch Berücksichtigung von Gleichung (19) und der **Siegert**-Beziehung [19] vereinfacht sich die Autokorrelationsfunktion $G_2^*(\tau)$ zu:

$$G_2^*(\tau) = (I_{LO} + I_P)^2 + 2 I_{LO} I_P \cdot \exp(-a q^2 \tau) + I_P^2 \cdot \exp(-2 a q^2 \tau) \quad (23)$$

Diese Beziehung stellt eine Überlagerung zweier Exponentialfunktionen dar. Der zweite Term $2 I_{LO} I_P \cdot \exp(-a q^2 \tau)$ wird als heterodyner Term und der Dritte $I_P^2 \cdot \exp(-2 a q^2 \tau)$ als homodyner Term bezeichnet.

3.2 Der reale Versuch

Die dynamische Lichtstreuung ist eine zuverlässige Meßmethode, um die Temperaturleitfähigkeit transparenter Fluide in einem weiten Temperatur- und Dichtebereich um den kritischen Punkt zu messen. In diesem Kapitel werden Faktoren behandelt, die den theoretisch möglichen Einsatzbereich der Meßmethode begrenzen und vom Experimentator zwingend berücksichtigt werden müssen. Durch geeignete Gegenmaßnahmen können einige diese Limitierungen ausreichend bzw. vollständig eliminiert werden.

3.2.1 Das homodyne Streulichtexperiment

Unabhängig von der Intensität des Streulichts und des Referenzstrahls, kann theoretisch mit Modellgleichung (23) die Temperaturleitfähigkeit aus der gemessenen Autokorrelationsfunktion berechnet werden. Jedoch ist die Anpassung einer doppelten Exponentialfunktion an die Korrelatordaten sehr aufwendig und fehleranfällig. Daher kommen in der Praxis mit der homodynen und der heterodynen Meßmethode zwei Sonderfälle zur Anwendung.

Bei der homodynen Methode wird der lokale Oszillator soweit wie möglich ausgeblendet, um die Bedingung $I_{LO} \ll I_P$ zu erzielen. Gleichung (23) reduziert sich dann zu

$$G_{ho}(\tau) = I_P^2 + I_P^2 \cdot \exp(-2aq^2\tau) \quad (24)$$

oder in ihrer normierten Form zu

$$g_{ho}(\tau) = 1 + \exp(-2aq^2\tau) \quad (25)$$

Bei der Auswertung der Meßdaten wird der Koeffizientenvektor \vec{k}_{ho} der Modellfunktion

$$g_{ho}^*(\tau) = k_{ho,1} + k_{ho,2} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{\tau}{k_{ho,3}}\right) \quad (26)$$

mit einem nichtlinearen Regressionsverfahren an die Korrelatordaten angepaßt. In Anschluß an die Kurvenanpassung kann die Temperaturleitfähigkeit aus der charakteristischen Abklingkonstanten

$\tau_c = k_{ho,3}$ und dem Betrag des Streuvektors q , siehe Gleichung (4), wie folgt berechnet werden:

$$a = \frac{1}{\tau_c \cdot q^2} = \frac{1}{\tau_c \left[\frac{4\pi n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right]^2} . \quad (27)$$

Die homodyne Meßmethode hat den Vorteil, daß sie auf Störungen wie beispielsweise Erschütterungen unempfindlich reagiert. Zugleich ist das Einjustieren der optischen Komponenten sehr einfach, da der Referenzstrahl entfällt. Das limitierte Auflösungsvermögen der Meßapparatur begrenzt jedoch den Einsatzbereich der homodynen Meßmethode. Um im Rauschen des Detektorsystems nicht unterzugehen, muß die Intensität des registrierten Streulichts ein Minimum überschreiten. Da am kritischen Punkt die Streufähigkeit der untersuchten Fluide ihr Maximum erreicht, erstreckt sich der Anwendungsbereich der homodynen Methode auf den Zustandsbereich um den kritischen Punkt. Bei gleichbleibender Laserleistung fällt mit zunehmender Entfernung zum kritischen Punkt die Intensität des vom Fluid gestreuten Lichts um mehrere Größenordnungen steil ab. Dieser starke Abfall kann nur sehr begrenzt durch eine Erhöhung der eingestrahelten Leistung ausgeglichen werden. Problematisch ist dabei das in Kapitel 3.2.3 ausführlich diskutierte flare-Licht. Dieses nimmt mit ansteigender Laserleistung ebenfalls zu und verhindert die Einhaltung der homodynen Bedingung $I_{LO} \ll I_P$.

3.2.2 Das heterodyne Streulichtexperiment

Wie im letzten Kapitel 3.2.1 erläutert, unterschreitet in großer Entfernung zum kritischen Punkt die Streulichtintensität des Fluids das Auflösungsvermögen des Lichtdetektors. In diesen Zustandsbereichen ist die homodyne Meßmethode nicht mehr anwendbar und die sogenannte heterodyne Methode wird eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird dem Streulicht des Fluids ein kohärenter Lichtstrahl überlagert, dessen Intensität so eingestellt ist, daß die heterodyne Bedingung $I_{LO} \gg I_P$ eingehalten wird. Beim heterodyne

Streulichtexperiment reduziert sich Gleichung (23) mit der Annahme $(I_{LO} + I_P)^2 \approx I_{LO}^2$ zu:

$$G_{he}(\tau) = I_{LO}^2 + 2I_{LO} I_P \cdot \exp(-aq^2\tau) . \quad (28)$$

In normierter Form berechnet sich die Autokorrelationsfunktion $g_{he}(\tau)$ für das heterodyne Streulichtexperiment zu:

$$g_{he}(\tau) = 1 + 2 \cdot \frac{I_P}{I_{LO}} \cdot \exp(-aq^2\tau) . \quad (29)$$

Die Anpassung der gemessenen Korrelatordaten erfolgt in diesem Meßmodus mit einer Modellgleichung der Form:

$$g_{he}^*(\tau) = k_{he,1} + k_{he,2} \cdot \exp\left(-1 \cdot \frac{\tau}{k_{he,3}}\right) . \quad (30)$$

Die Temperaturleitfähigkeit berechnet sich wie beim homodynen Streulichtexperiment mit Gleichung (27) aus der angepaßten charakteristischen Abklingkonstanten $\tau_c = k_{he,3}$.

Da das heterodyne Spektrometer ein besseres Auflösungsvermögen als der homodyne Aufbau besitzt, kann mit ihm die Temperaturleitfähigkeit des Fluids in einem weiten Zustandsbereich um den kritischen Punkt untersucht werden. Im Vergleich zur homodynen Methode ist die heterodyne Methode fehleranfällig und die Justierung der optischen Komponenten wesentlich aufwendiger. Die heterodynen Methode wird deshalb ausschließlich in Zustandsbereichen eingesetzt, in denen das Auflösungsvermögen der homodynen Methode nicht ausreicht. In Kapitel 3.2.4 wird das Auflösungsvermögen beider Methoden ausführlich behandelt.

3.2.3 Einhaltung getroffener Annahmen

• Partielles heterodyning

Im Gegensatz zum idealen Versuch ist bei realen Streulichtexperimenten neben dem Licht des Referenzstrahls auch sogenanntes flare-Licht im lokalen Oszillator vorhanden. Dieses störende Licht wird von Objekten wie z.B. den Saphirglasscheiben der Meßzelle gestreut und kann durch gezielte Maßnahmen reduziert werden.

Bereits bei der Auslegung der Meßzelle wurde diese Problematik konstruktiv berücksichtigt. Beide Saphirglasscheiben der Meßzelle sind durch deren Länge von $L = 60 \text{ mm}$ ausreichend weit voneinander entfernt. Dadurch läßt sich bei großen Streuwinkeln ($\Theta > 6^\circ$) das flare-Licht der Zellenfenster mit der verwendeten Blendenanordnung sehr effektiv ausblenden. Die Verwendung von anti-reflexionsbeschichteten Glasscheiben hoher Oberflächenqualität ist sinnvoll.

Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, stellen die homodyne und die heterodyne Meßmethode zwei Sonderfälle der Lichtstreuung dar. Die geforderten Bedingungen $I_{LO} \ll I_P$ bzw. $I_{LO} \gg I_P$ müssen während der Messungen zwingend eingehalten werden, um präzise Ergebnisse zu erhalten. Bei homodynem Messungen kann der Einfluß einer heterodynen Komponente auf die Abklingkonstante τ_c nach **Ford** [20] mit

$$\frac{\Delta\tau_c}{\tau_c} = -\frac{16}{9} \cdot \frac{I_{LO}}{I_P} \quad (31)$$

abgeschätzt werden. Wie aus Gleichung (31) hervorgeht, verursachen bereits kleine heterodyne Anteile im registrierten Licht große Fehler in der Abklingkonstanten. Dieses sogenannte partielle heterodyning ist nicht direkt aus der Korrelationsfunktion ersichtlich.

Wird bei heterodynem Messungen die Bedingung $I_{LO} \gg I_P$ nicht eingehalten, kann der Einfluß der homodynem Komponente auf die Abklingkonstante nach **Wu** [18] mit

$$\frac{\Delta\tau_c}{\tau_c} \approx \frac{3}{20} \cdot \frac{I_P}{I_{LO}} \quad (32)$$

abgeschätzt werden. Wie aus Gleichung (32) ersichtlich ist, reagiert die heterodyne Methode unempfindlicher auf Verletzungen der geforderten Bedingung. In der Praxis stellt die Einhaltung dieses Kriteriums nur bei Versuchsaufbauten ein Problem dar, bei denen der lokale Oszillator durch das Streulicht der Meßzellenfenster realisiert wird und nicht direkt kontrolliert werden kann.

• Grenzen des hydrodynamischen Bereichs

Bei der Herleitung der theoretischen Zusammenhänge in Kapitel 2.3 wurden die hydrodynamischen Gleichungen verwendet. Deren Gültigkeit beschränkt sich auf den Zustandsbereich, der durch die Kriterien

$$q \cdot r_0 \ll 1 \quad (33)$$

$$q \cdot \xi \ll 1 \quad (34)$$

begrenzt wird. Darin ist $q = |\vec{q}|$ der Betrag des Streuvektors, r_0 die mittlere freie Weglänge und ξ die Korrelationslänge aus Kapitel 4.1. Bei allen Versuchssubstanzen ist das Kriterium (33) im untersuchten Zustandsgebiet dieser Arbeit stets erfüllt, da r_0 lediglich bei verdünnten Gasen stark anwächst. Zur Beschreibung der Vorgänge sind dann molekulare Ansätze notwendig, da dort Molekülabstände, molekulare Wechselwirkungen und Kollisionszeiten von Bedeutung sind.

Am kritischen Punkt wird das hydrodynamische Gebiet mit Kriterium (34) von **Cummins** [7] durch die stark anwachsende Korrelationslänge ξ begrenzt. Nach **Jany** [21] liegt die Grenze in Form der reduzierten Temperaturdifferenz $\tau = |T - T_c|/T_c$ bei $\tau \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$. Am Beispiel von R32 entspricht dies einer Entfernung von $|T - T_c| \approx 0,05 \text{ K}$ zum kritischen Punkt. Bei einem Streuwinkel von $\Theta = 9^\circ$ liegt dann der Fehler der Temperaturleitfähigkeit mit $\Delta a \approx 1\%$ innerhalb der angestrebten Meßtoleranz.

• Vielfachstreuung

In der obigen Darstellung der theoretischen Zusammenhänge wurde die Annahme getroffen, daß einzelne Streuvorgänge im definierten Streuvolumen gezielt erfaßt werden können. Im realen Versuch tritt jedoch Vielfachstreuung auf, wenn das Streulicht längs des optischen Pfades das Fluid passiert und von diesem erneut gestreut wird. Sehr nahe am kritischen Punkt, bei Auftreten der kritischen Opaleszenz, muß dieser Effekt berücksichtigt werden. Für eine Zelle mit einer optischen Länge von 60 mm hat **Jany** [21] die Auswirkung der Vielfachstreuung auf die gemessene Temperaturleitfähigkeit abgeschätzt. Demnach kann der Meßfehler durch Vielfachstreuung bis

zu einer reduzierten Temperaturdifferenz von $\tau = 1,5 \cdot 10^{-4}$ vernachlässigt werden. Diese Abschätzung wurde mit dem Kältemittel R32 als Versuchsfluid experimentell überprüft. Bei einer reduzierten Temperaturdifferenz von $\tau = 1,0 \cdot 10^{-4}$ wurden mehrere Messungen durchgeführt. Zwischen den Messungen wurde der Abstand des Streuvolumens zum Saphirglasfenster und damit die Weglänge des Streulichts im Fluid variiert. Eine Streuung der Meßwerte außerhalb der vorgegebenen Meßtoleranz oder ein systematisches Verhalten war nicht erkennbar.

• Brillouin-Streuung

Mittels Fouriertransformation ($\tau \rightarrow \omega$) kann aus Gleichung (16) das Frequenzspektrum der Dichtefluktuationen bestimmt werden. Dieses ist in Abb. 4 dargestellt und besteht aus drei Lorentzverteilungen. Den größten Beitrag des Spektrums bildet der Rayleigh-Anteil, dessen Maximum I_R mit der Frequenz des einfallenden Lichts identisch ist. Die Linienbreite Γ_R der Rayleigh-Linie stellt ein Maß der Dämpfung dar und ist mit der Abklingkonstanten über die Beziehung

$$\Gamma_R = \frac{1}{\tau_c} = a \cdot q^2 \quad (35)$$

verknüpft. Die frequenzverschobenen Brillouin-Linien entstehen durch die mit der Geschwindigkeit c_S traversierenden Schallwellen, die durch adiabate Druckfluktuationen verursacht werden. Die Linienbreite der Brillouin-Linien Γ_B berechnet sich mit der Schalldämpfungskonstanten D_S zu:

$$\Gamma_B = D_S \cdot q^2 \quad (36)$$

Das von der Brillouin-Streuung erzeugte Licht beeinflusst die Korrelationsfunktion in der ersten Mikrosekunde. Da bei der Herleitung der Modellfunktion der Brillouin-Anteil vernachlässigt wurde, müssen bei der Kurvenanpassung die Korrelatorkanäle ausgeschlossen werden, die diesen Zeitbereich abdecken.

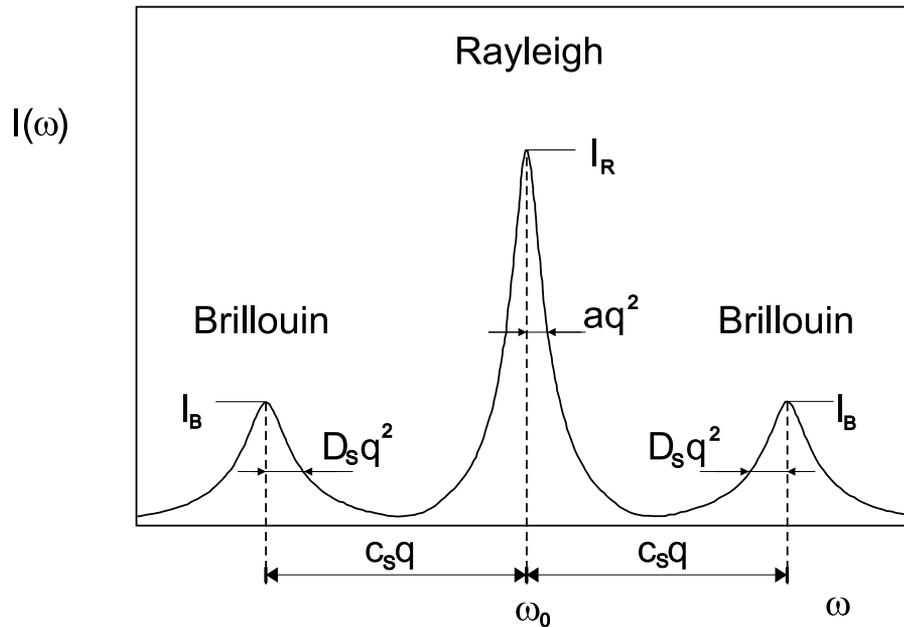


Abb. 4: Streulichtspektrum eines reinen Fluids

• Räumliche Kohärenz des Streulichts

In Kapitel 2.2 wurde das resultierende Streulicht am Fernpunkt P berechnet. Ein Photomultiplier besitzt jedoch eine Detektorfläche mit endlicher Ausdehnung und kann im realen Versuch nicht als idealer Punktdetektor angesehen werden.

Wie in Abb. 5 dargestellt, interferieren die von den Streuzentren ν_1 und ν_2 ausgehenden Lichtstrahlen an den Punkten P_1 und P_2 auf der Detektorfläche des Photomultipliers. Indem der Abstand der beiden Punkte vergrößert wird, nimmt der Gangunterschied der beiden Lichtstrahlen zu, wodurch deren Phasendifferenz verändert wird. Als Kohärenzfläche A_{COH} wird die Kreisfläche definiert, innerhalb der alle interferierenden Lichtstrahlen eine Phasendifferenz kleiner $\lambda/2$ besitzen und somit räumliche Kohärenz aufweisen. Mit R_m als mittlerem Abstand zwischen den Streuvolumina und der Detektorfläche ist der Kohärenz-Raumwinkel Ω_{COH} mit

$$\Omega_{COH} = \frac{A_{COH}}{R_m^2} \quad (37)$$

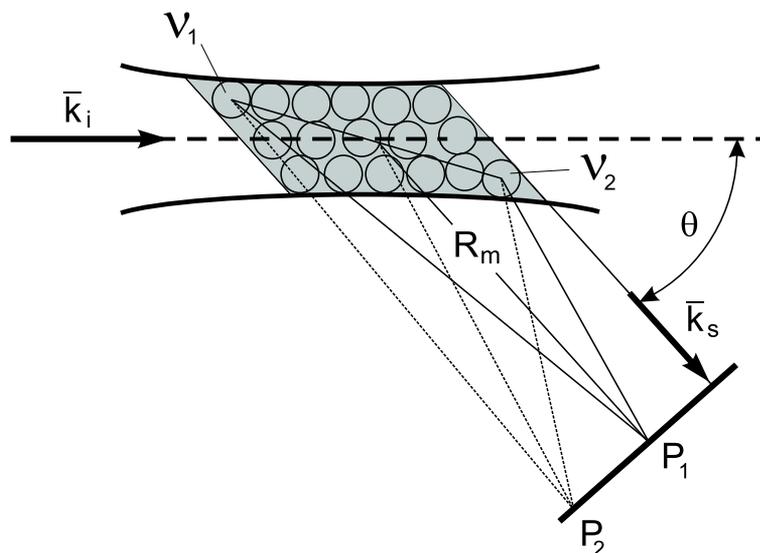


Abb. 5: Die räumliche Kohärenz

definiert. In Analogie zur Beugung kann nach **Lastovka** [4] der Kohärenz-Winkel Ω_{COH} aus dem Streuwinkel Θ über die Beziehung

$$\Omega_{COH} = \frac{\lambda^2}{L_x [L_z \cdot \sin(\Theta) + L_y \cdot \cos(\Theta)]} \quad (38)$$

berechnet werden. Der fokussierte Laserstrahl wird bei dieser Betrachtung als Quader mit den Seitenlängen L_x , L_y und L_z angesehen. Die Seitenlängen sind so definiert, daß 85% der Laserleistung den Quader durchstrahlen und können mit

$$L_x = L_y = 1,27 \left[\frac{f}{D_L} \right] \cdot \lambda \quad (39)$$

$$L_z = 6,77 \left[\frac{f}{D_L} \right]^2 \cdot \lambda \quad (40)$$

aus der Brennweite f der Fokussierlinse, dem Durchmesser D_L des zu fokussierenden Laserstrahls und der Lichtwellenlänge λ berechnet werden.

Bei der experimentellen Realisierung spiegelt sich der Kohärenz-Raumwinkel im Verlauf der Autokorrelationsfunktion wieder. Entscheidend ist die Anzahl der erfaßten Kohärenz-

flächen $N_{COH} = A/A_{COH}$, die sich aus dem Quotienten der effektiven Detektorfläche A und der Kohärenzfläche A_{COH} zusammensetzt. Der Zusammenhang zwischen der Korrelationsfunktion und der Anzahl der erfaßten Kohärenzflächen kann mit Gleichung (23) durch die Einführung des Faktors $f(N_{COH})$ in der Form

$$G(\tau) = (I_{LO} + I_P)^2 + 2 \cdot f(N_{COH}) \cdot I_{LO} \cdot I_P \cdot \exp(-aq^2\tau) + f(N_{COH}) \cdot I_P^2 \cdot \exp(-2aq^2\tau) \quad (41)$$

dargestellt werden. Mit zunehmender Anzahl der Kohärenzflächen wird der Faktor $f(N_{COH})$ und damit die Spreizung der Korrelationsfunktion verringert. Im realen Versuch wird N_{COH} durch die Registrieroptik festgelegt und beträgt im Idealfall den Wert eins. Das Auflösungsvermögen läßt sich dann durch eine Vergrößerung der effektiven Detektorfläche nicht weiter verbessern und die Korrelationsfunktion weist zugleich eine hohe Spreizung auf.

Abb. 15 veranschaulicht den Aufbau der Registrieroptik. Die dem Photomultiplier zugewandte Blende (3) begrenzt die Länge des Streuvolumens, während die Blende nahe dem Streuvolumen (1) die effektive Detektorfläche und damit N_{COH} bestimmt. Bei den Messungen wurde für Blende (1) ein Durchmesser von $d_1 = 0,2 \text{ mm}$ gewählt. Blende (3) war in die Photomultiplier-Einheit integriert und damit vom Hersteller vorgegeben. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, ist das Auflösungsvermögen des Spektrometers vom Kohärenzwinkel abhängig.

3.2.4 Limitierungen technischer und praktischer Art

• Auflösungsvermögen des Spektrometers

Die Durchführung von Messungen ist unmöglich, sobald die Streulichtintensität das Auflösungsvermögen des Spektrometers unterschreitet. Während bei hohen Dichten die mechanische Stabilität der Meßzelle den Einsatzbereich des Spektrometers begrenzt, ist bei niedrigen Dichten das Auflösungsvermögen der limitierende Faktor. Durch die bei geringen Dichten stark abfallende Streufähigkeit des

Fluids, unterschreitet dort die Streulichtintensität das Auflösungsvermögen der Meßanlage. Dieses wird hauptsächlich durch das Signal/Rausch-Verhältnis S/N der Detektoreinheit bestimmt.

Im homodynen Fall kann das theoretische Signal/Rausch-Verhältnis des Photomultipliers mit

$$(S/N)_{hom} = \alpha \cdot \tau_c \cdot P_{COH} \quad (42)$$

und im heterodynen Fall mit

$$(S/N)_{het} = 4 \cdot \alpha \cdot \tau_c \cdot P_{COH} \quad (43)$$

berechnet werden. Darin bedeutet α die Quantenausbeute des Photomultipliers, τ_c die Abklingkonstante und P_{COH} die Leistung, die in einem räumlichen Kohärenzwinkel gestreut wird. Die Quantenausbeute wird über die Anodenspannung maximiert und als konstant angesehen. Beträgt der Winkel zwischen Polarisationsrichtung und Streuebene 90° , läßt sich die Leistung P_{COH} mit

$$P_{COH} = 2 \cdot P_0 \cdot \mathfrak{R} \cdot \Omega_{COH} \quad (44)$$

berechnen. Dabei ist P_0 die eingestrahlte Leistung, Ω_{COH} der Kohärenz-Raumwinkel nach Gleichung (37) und \mathfrak{R} der Rayleigh-Koeffizient, der ein Maß ist für die Streufähigkeit der Versuchssubstanz. Die vorgestellten Zusammenhänge zeigen, daß das Auflösungsvermögen proportional zur Anzahl der Photonen ist, die pro Abklingkonstante in eine Kohärenzfläche gestreut werden.

Eine ausführliche Behandlung der Thematik ist in den Arbeiten von **Lastovka** [4], **Benedek** [22], **Oliver** [23] und **Degiorgio** [24] zu finden. Im folgenden werden Möglichkeiten diskutiert, mit denen das Auflösungsvermögen des Spektrometers optimiert werden kann.

1. Das Auflösungsvermögen der heterodynen Methode ist viermal größer als das der homodynen Methode. Nach diesem Kriterium ist die heterodyne der homodynen Methode prinzipiell vorzuziehen. Jedoch ist die heterodyne Methode im Vergleich mit dem homodynen Verfahren fehleranfällig; zudem ist die Justierung der optischen Komponenten aufwendiger. In der Praxis wird

deshalb die heterodyne Methode lediglich in den Zustandsbereichen eingesetzt, in denen das Auflösungsvermögen der homodynen Methode zu gering ist.

2. Um das Auflösungsvermögen des Spektrometers zu maximieren, ist die richtige Wahl des Kohärenz-Raumwinkels von großer Bedeutung. Dieser kann durch starke Fokussierung des einfallenden Strahls und einer entsprechenden Wahl der Registrieroptik optimiert werden. Dabei sollte der Streuwinkel klein gehalten werden. Wie in Kapitel 3.2.3 erläutert, kann der Streuwinkel nicht beliebig verkleinert werden, da sonst partielles heterodyning nicht zu vermeiden ist.
3. Der Rayleigh-Koeffizient stellt ein Maß für die Streufähigkeit des Fluids dar und fällt mit zunehmender Entfernung vom kritischen Punkt stark ab. Auch eine Erhöhung der eingestahlten Lichtleistung ist dann nur begrenzt möglich, da mit zunehmender Intensität des eingestrahlt Lichts das störende flare-Licht (Kapitel 3.2.3) zunehmend die Messungen verfälscht.
4. Wie aus den Gleichungen (42) bzw. (43) ersichtlich ist, erhöht sich das Auflösungsvermögen mit zunehmender Abklingkonstante. Die höchsten Genauigkeiten werden daher in der Umgebung des kritischen Punktes erzielt, da dort die Temperaturleitfähigkeit stark absinkt und die Abklingkonstante anwächst.

Ebenfalls von praktischer Bedeutung ist der Umstand, daß mit abnehmender Temperatur das Rauschen des Photomultipliers reduziert wird. Dieser sollte deshalb bei niedrigen Temperaturen betrieben werden.

• Endliche Messdauer

Wie bei allen statistischen Methoden erhöht sich auch bei der Photonenkorrelationsspektroskopie die Genauigkeit der Messung mit zunehmender Meßdauer. Nach **Ford** [20] läßt sich die durch die endliche Meßdauer t_{mess} erzeugte Ungenauigkeit der Abklingkonstanten τ_c mit

$$\frac{\Delta\tau_c}{\tau_c} \sim \frac{1}{\sqrt{t_{mess}}} \quad (45)$$

abschätzen. Mit zunehmender Meßdauer konvergiert der Meßfehler demnach asymptotisch gegen null. Um die Qualität einzelner Messungen beurteilen zu können, wird im Experiment das nichtlineare Bestimmtheitsmaß r der Autokorrelationsfunktion berechnet. Dieses ist nach **Sachs** [25] anhand der Gleichung

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum (g_i - \hat{g}_i)^2}{\sum g_i^2 - m \cdot \bar{g}^2}} \quad (46)$$

zu ermitteln und dient als Maß der Abweichung zwischen den Korrelatordaten und der theoretischen Modellfunktion mit dem angepaßten Koeffizientenvektor \vec{k} . Dabei werden die Werte der m Korrelatorkanäle g_i und die berechneten Funktionswerte \hat{g}_i in Relation gesetzt mit dem Mittelwert der Korrelatordaten \bar{g} , der sich mit

$$\bar{g} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m g_i \quad (47)$$

berechnet. Im Idealfall erfaßt die Modellfunktion alle Korrelatordaten und das nichtlineare Bestimmtheitsmaß beträgt eins.

Um das Fortschreiten des Experiments überprüfen zu können, wird das nichtlineare Bestimmtheitsmaß während der Messung kontinuierlich neu berechnet. Als Abbruchsbedingung für die Messungen wird das Kriterium $r > 0,99$ vorgegeben. Die effektive Meßdauer ist abhängig von der Streulichtintensität und beträgt im nahekritischen Bereich wenige Minuten, während in großer Entfernung zum kritischen Punkt die Messungen einige Stunden dauern.

• **Einfluß der Schwerkraft**

In einem Fluid endlicher Höhe entsteht durch die Schwerkraft eine Dichteschichtung, die sich mit Annäherung an den kritischen Punkt durch die ansteigende isotherme Kompressibilität χ_T immer stärker ausprägt. Bei Messungen entlang der kritischen Isochore muß deshalb die Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von der vertikalen Lage des Streuvolumens innerhalb der Meßzelle berücksichtigt werden. Bei kritischer Befüllung ist nach **Grabner** et al. [26] und **Kim** et al. [27] die kritische Dichte in der Zellenhöhe vorhanden, in der die Streulichtintensität ihr Maximum erreicht. Bis zu einer Entfernung von $\tau \geq 1 \cdot 10^{-4}$ zum kritischen Punkt liegt nach **Kruppa** [28] der durch die Schwerkraft verursachte Fehler der Temperaturleitfähigkeit bei $\Delta a/a < 1\%$. Im Koexistenzgebiet wurden die Messungen nahe der Phasengrenze durchgeführt.

• **Reinheit der Versuchsfluide**

Bei Streulichtexperimenten muß das Versuchsfluid in Reinstqualität vorliegen und darf keine Verunreinigungen aufweisen. Deshalb wurden die Versuchssubstanzen vor dem Befüllen der Meßzelle aufbereitet und dabei die Anzahl der Partikel im Fluid minimiert. Partikel ab einer Größenordnung von $1 \mu m$ wirken als Mie-Streukörper und verfälschen die Autokorrelationskurve im Langzeitbereich, sobald sie in das fokussierte Streuvolumen gelangen. Da das von Partikeln gestreute Licht hohe Intensität aufweist, besteht zusätzlich die Gefahr, daß die empfindliche Elektronik der Photomultiplier-Einheit zerstört wird.

Alle Versuchsfluide wurden von der Firma Solvay Fluor und Derivate GmbH in Reinstqualität (99,9 %_{gew.}) geliefert. Um Verschmutzungen und schwer-flüchtige Verunreinigungen im Fluid zu minimieren, wurden alle einkomponentigen Reinstoffe dreifach aufdestilliert. Bei jedem Durchgang wurde das Fluid mit einem $0,5 \mu m$ -Filter von Restpartikeln befreit. Zur Lagerung der Versuchsfluide wurden spezielle Aluminiumbehälter verwendet, die mit Faltenbalgventilen verschlossen wurden. Vor Inbetriebnahme der Behälter wurden diese mit hochreinem Aceton gesäubert und auf $10^{-9} MPa$ evakuiert. Um leicht-

flüchtige Komponenten aus den Proben zu entfernen, wurden diese in ein erhitztes Ultraschallbad gestellt. In regelmäßigen Zeitabständen wurden geringe Volumina abgelassen, um die störenden Komponenten abzuziehen.

Trotz ihres (nahe-) azeotropen Verhaltens wurden die binären Kältemittelgemische im gelieferten Zustand untersucht, um eine Veränderung der Zusammensetzung durch Destillation sicher ausschließen zu können. Beim Befüllen der Zelle wurde das Fluid aus der Flüssigphase der Substanz abgezogen und mit einem Keramikfilter (Porengröße $0,025 \mu\text{m}$ / Fa. Millipore / Typ VSWP 02500) filtriert. Durch diese Maßnahmen konnten Partikel im Fluid weitgehend beseitigt werden.

3.3 Die Versuchsanlage

Die Versuchsanlage, dargestellt in Abb. 6 und 7, dient der Bestimmung der kritischen Parameter (T_c , p_c , n_c), der Brechzahl und der Temperaturleitfähigkeit. Für jede dieser Aufgaben sind unterschiedliche optische Aufbauten erforderlich, die in den folgenden Unterkapiteln erklärt sind. Der verwendete Versuchsaufbau wurde in ähnlicher Form bereits in einem anderen Forschungsvorhaben verwendet und ist in der Arbeit von **Kruppa** [28] detailliert beschrieben. Im vorliegenden Kapitel werden ausschließlich wichtige Weiterentwicklungen und notwendige Kalibrierungsvorgänge ausführlich behandelt.

3.3.1 Temperaturregelung und Druckerfassung

Um in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes zuverlässige Messungen durchführen zu können, ist eine präzise und zeitlich stabile Temperaturregelung der Versuchszelle notwendig. In der Meßzelle müssen Temperaturunterschiede minimal gehalten werden, um Konvektion zu vermeiden. Bei Messungen im Koexistenzgebiet führen bereits Temperaturdifferenzen von wenigen Millikelvin zu störender Blasenbildung in der Flüssigphase. Aus diesen Gründen und um die absoluten Temperaturen bzw. Drücke mit hoher Genauigkeit angeben zu können, müssen die Druck- und Temperatursensoren aufwendig kalibriert werden. In Anschluß an die folgende Funkti-

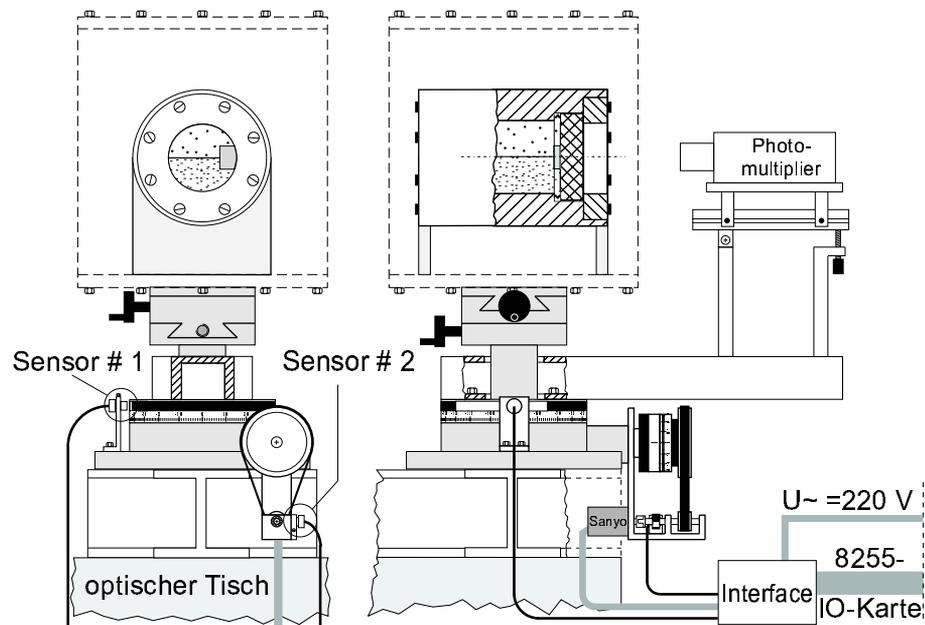


Abb. 6: Skizze der Versuchsanordnung

onsbeschreibung der Temperaturregelung wird die Kalibrierung der Sensoren detailliert beschrieben.

• Funktionsbeschreibung

Das Versuchsfluid befindet sich während der Messungen in einer Meßzelle aus Edelstahl, die von einem Schutzzylinder umgeben ist (vgl. Abb. 9). Das Volumen der zylindrischen Zelle beträgt ca. 55 cm^3 bei einem Durchmesser von 34 mm und einer Länge von 60 mm . An beiden Stirnseiten ist der Zylinder mit zwei vergoldeten V-Ring Dichtungen aus Federstahl und 12 mm dicken Saphirglasscheiben hermetisch abgedichtet. Um ein gleichmäßiges Temperaturprofil in der Zelle zu gewährleisten, bildet eine eingeschweißte Edelstahlkapillare die einzige Zuleitung zum Zellvolumen. Die Meßzelle ist für Temperaturen bis zu 473 K und für einen Maximaldruck von 15 MPa ausgelegt.

Durch das zweifache Regelstufen-Konzept der Anlage wird eine Langzeit-Temperaturkonstanz von $\pm 2 \text{ mK}$ erreicht. Damit werden auch lange Relaxationszeiten der Dichte im unmittelbaren kritischen Gebiet problemlos bewältigt. Ein PC-Rechner übernimmt die aufwendige Temperaturregelung, die mit 18 Temperatursensoren und 8

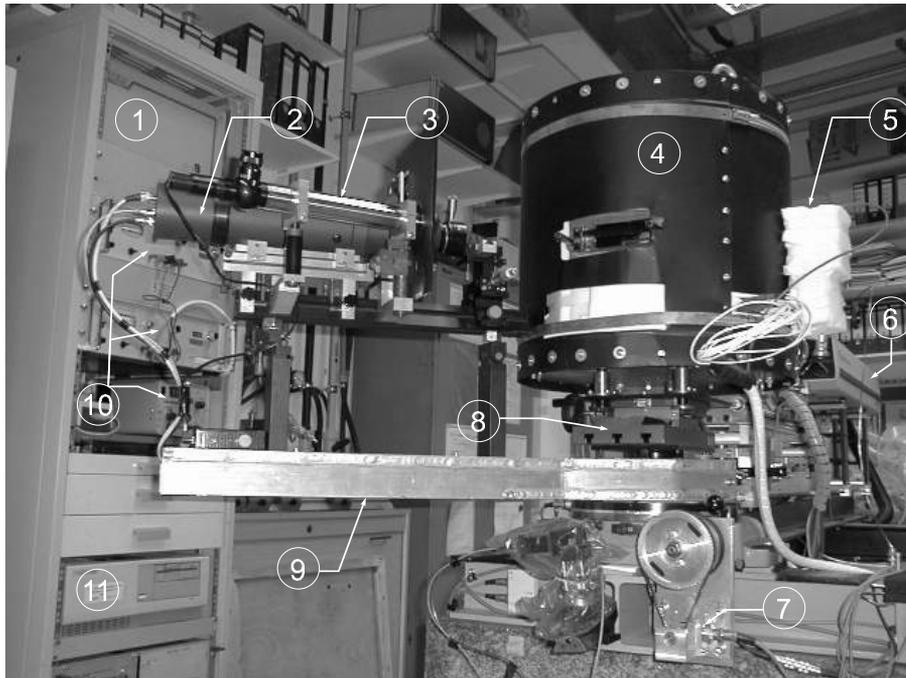


Abb. 7: *Der Versuchsaufbau, fotografiert entgegen der Strahlausbreitungsrichtung: 1. Digitaler Korrelator; 2. Photomultiplier-Einheit; 3. Autokollimations-Fernrohr; 4. isolierte Meßzelle; 5. isolierter Drucksensor; 6. Laser; 7. Schrittmotor; 8. X,Y-Verstelleinheit; 9. Schwenkarm; 10. Netzgeräte; 11. Regelrechner*

elektrischen Heizdrähten realisiert wird.

Als Temperatursensoren dienen Platin-Widerstandsthermometer Pt 100. Die Heizdrähte werden von drei Netzgeräten mit Strom gespeist, die über einen IO-Wandler vom PC-Rechner angesteuert werden. Mit einer vom Regelprogramm gesteuerten elektronischen Einheit wird die Leistung der Netzgeräte auf die acht Heizdrähte verteilt. Als Regelalgorithmus wird ein PI-Regler verwendet.

• Kalibrierung der Temperatursensoren

Um ein Driften der Sensoren bemerken und korrigieren zu können, wurden alle Thermometer in jährlichem Zyklus neu kalibriert. Dabei wurde der in den DIN-Normen 751 angegebene Zusammenhang

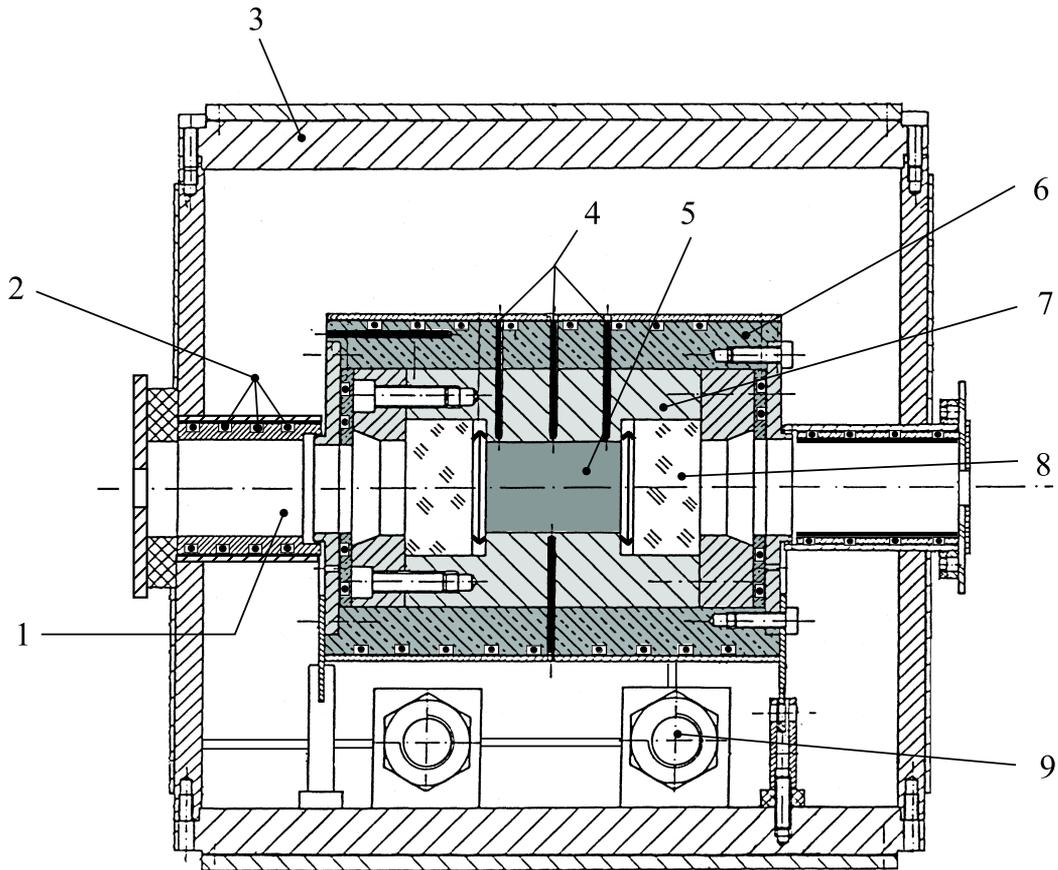


Abb. 8: Die Meßzelle: 1. Luftheizung; 2. Heizdrähte; 3. beheizter Schutzmantel; 4. Bohrungen für Temperatursensoren; 5. Fluidvolumen; 6. Kupferzylinder; 7. Edelstahlzelle; 8. Saphirglasscheiben; 9. Ventil

zwischen der Temperatur T° [$^\circ\text{C}$], der am Pt 100 anliegenden Spannung U [V] und der Speisestromstärke I [A] als Umrechnungsgleichung benutzt:

$$U(T^\circ, I) = \frac{(u_1 \cdot (T^\circ / ^\circ\text{C})^2 + u_2 \cdot (T^\circ / ^\circ\text{C}) + u_3)}{I} \quad (48)$$

Um den zeitlichen Aufwand auf ein Minimum zu begrenzen, wurde eine vollautomatische Kalibrieranlage, dargestellt in Abb. 10, konzipiert und gefertigt. Die Kalibrieranlage besteht aus einer äußeren zylindrischen Schutzzelle, in der zentrisch angeordnet ein Kupferzy-

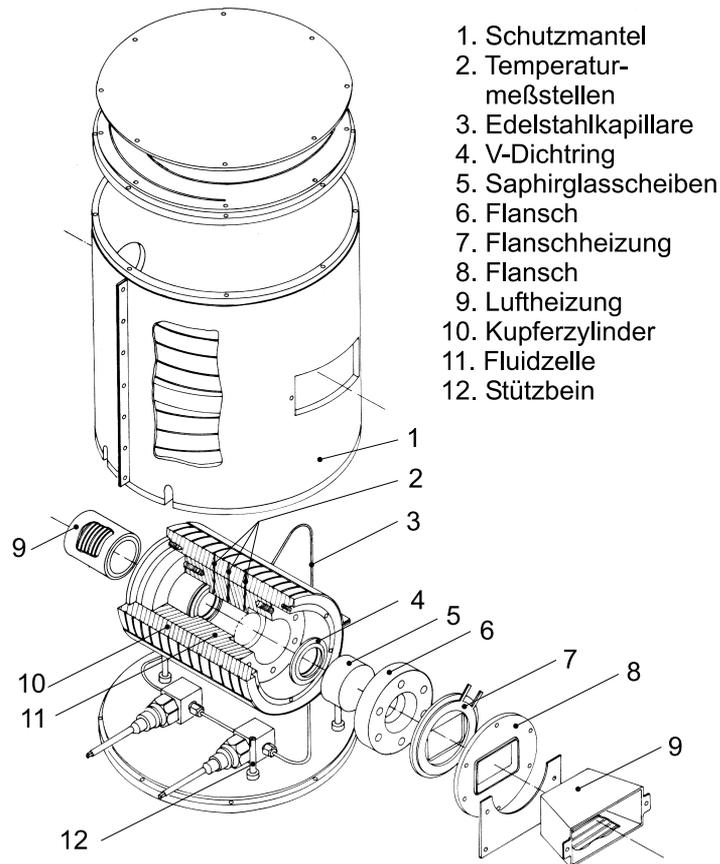


Abb. 9: Die Meßzelle

linder ($\phi = 65 \text{ mm}$, $h = 80 \text{ mm}$) befestigt ist. Die Schutzzelle und der Kupferzylinder sind zur Thermostatisierung mit Folienheizungen ummantelt und mit Temperatursensoren versehen.

In der Stirnfläche des Kupferzylinders befindet sich eine zentrisch angeordnete Bohrung, in die das Referenzthermometer gesetzt wird. Dazu exzentrisch angeordnete Bohrungen dienen zur Aufnahme der zu kalibrierenden Thermometer. Als Referenzthermometer wird ein vorgealtertes geeichtes Platin-Widerstandsthermometer Pt 25 vom Typ 162D der Firma Rosemount verwendet. Die Eichung des Referenzthermometers erfolgte nach der seit dem Jahr 1990 gültigen Temperaturskala ITS-90. Alle Temperaturangaben dieser Arbeit beziehen sich ebenfalls auf diese Temperaturskala (siehe Kapitel 4.2).

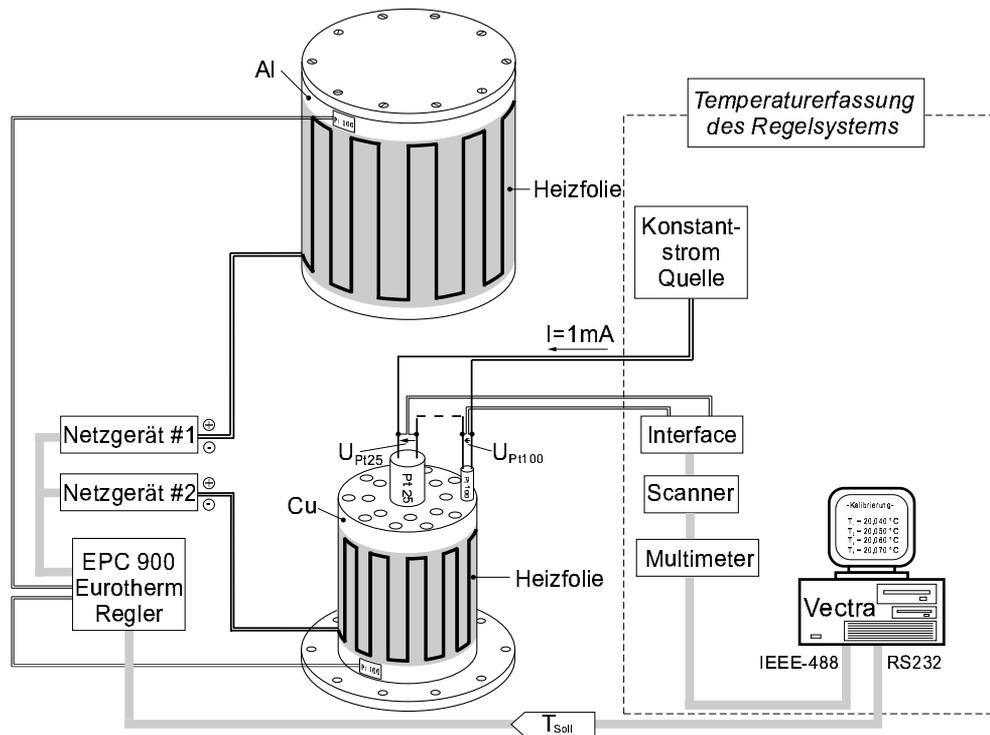


Abb. 10: Die Kalibrieranlage

Der Raum zwischen dem Kupferzylinder und der Schutzzelle wird mit Steinwolle gefüllt, um beide Systeme thermisch voneinander zu entkoppeln. Die Folienheizungen werden von zwei Netzgeräten gespeist, die von einem Zweikreis-Regler (EPC900) der Firma Eurotherm geregelt werden. Zur Absicherung der Kalibrieranlage sind am Kupferzylinder und an der Schutzzelle Temperatursicherungen angebracht. Diese schalten bei Überschreiten der zulässigen Höchsttemperatur von 473 K die Netzgeräte über ein Relais ab.

Die Kalibrierungen werden in einem Temperaturbereich von $303 - 423\text{ K}$ durchgeführt. Alle 10 K erfolgt ein Kalibrierschritt, sobald sich das Temperaturfeld stationär ausgebildet hat. Als Kriterium hierfür müssen die Temperaturschwankungen aller zu kalibrierenden Temperatursensoren bzw. des Referenzthermometers unter 2 mK bzw. 1 mK liegen. Ist dieser Zustand erreicht, werden pro Thermometer 40 Meßpunkte erfaßt und gemittelt. Vom Regelrechner wird über eine RS232-Datenleitung die Soll-Temperatur des nächsten

Kalibrierschritts an den Eurotherm-Regler übergeben.

Da im inneren Regelkreis der Anlage die höchste Genauigkeit der Sensoren gefordert wird, werden dort die Thermometer mit den kleinsten Standardabweichungen eingebaut. Ein Vergleich der Kalibrierdaten aller 18 Temperatursensoren ergab einen maximalen Langzeitdrift von 4 mK pro Jahr.

• Kalibrierung des Drucksensors

Die Kalibrierung des piezoresistiven Druckaufnehmers vom Typ 4045A-200 der Firma Kistler erfolgte in ähnlicher Weise wie die Kalibrierung der Temperatursensoren. Als Umrechnungsgleichung zwischen Spannung und Druck wurde ebenfalls ein Polynom zweiten Grades verwendet. Der Referenzdruck wurde mit einer Präzisions-Öldruckwaage vom Typ 5829 der Firma Dreyer, Rosenkranz & Droop durch das Auflegen von geeichten Gewichten auf den Kolben der Waage erzeugt. Um einen Kontakt des Öls mit der Membrane zu verhindern, wurde Stickstoff als Puffer eingesetzt.

Die Kalibrierung erfolgte in Schritten von $0,2 \text{ MPa}$ in einem Druckbereich von $0,2$ bis 15 MPa . Um das Hystereseverhalten des Druckaufnehmers abschätzen zu können, wurde eine Meßreihe mit ansteigendem Druck und eine Meßreihe mit abfallendem Druck durchgeführt. Der Langzeitdrift des Druckaufnehmers betrug $-0,005 \text{ MPa}$ pro Jahr.

3.3.2 Bestimmung der kritischen Parameter

Vor der Bestimmung der kritischen Parameter muß die Meßzelle mit dem Versuchsfluid kritisch befüllt werden. Bei dem verwendeten Verfahren von **Straub** [29] ist dies mit einer Genauigkeit von 1 % möglich. Dazu wird aus der überkritisch befüllten Kammer schrittweise Fluid abgelassen bis die Phasentrennfläche bei Durchschreiten der kritischen Temperatur in der Zellenmitte verschwindet.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks erfolgt auf optischem Wege nach **Moldover** [30] und wird zweifach durchgeführt. Die Probesubstanz wird auf überkritische Temperatur erhitzt und zur Relaxation der Dichte über einen Zeit-

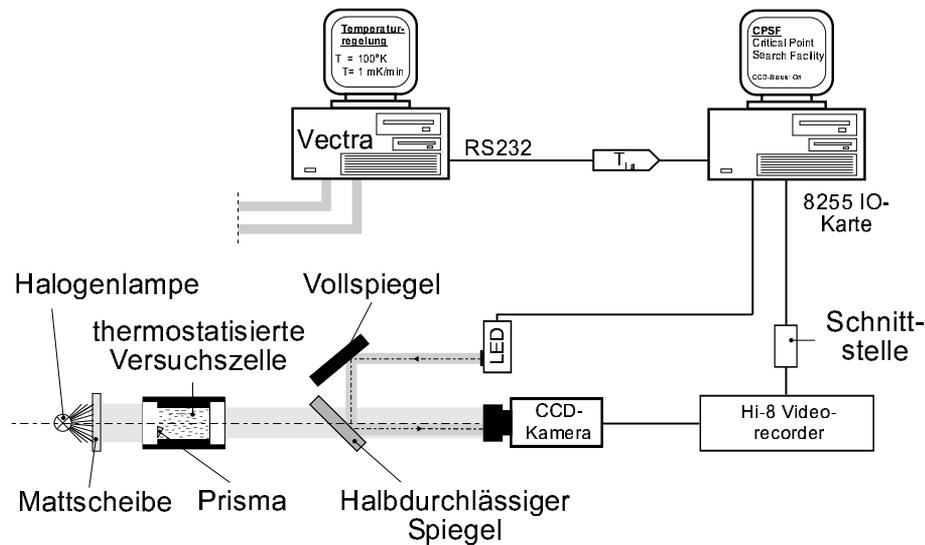


Abb. 11: Aufbau zur Bestimmung der kritischen Parameter

raum von mindestens zwölf Stunden auf diesem Temperaturniveau gehalten. Indem das Versuchsfluid langsam abgekühlt wird, ist beim Durchschreiten des kritischen Punktes die kritische Opaleszenz zu beobachten. Der kritische Punkt ist mit dem Erscheinen der Phasentrennfläche definiert.

Da dieser Vorgang subjektiv und sehr zeitintensiv ist, wurde die in Abb. 11 skizzierte Apparatur konzipiert. Mit ihr wird das Fluidverhalten auf ein Videoband aufgezeichnet und damit die Bestimmung der kritischen Parameter sehr vereinfacht. Durch die Apparatur wird zudem die Genauigkeit der Messungen erhöht, da der Zellenquerschnitt mit dem Fluid durch die Optik der CCD-Kamera stark vergrößert wird.

Vom Meßfassungsrechner aus wird über ein spezielles Interface ein Videorecorder (Hi-8) gesteuert, der die Beobachtungen in Intervallsequenzen von zehn Sekunden Dauer aufzeichnet. Der Zeittakt, in dem diese Sequenzen festgehalten werden, wird von der eingestellten Temperaturrampe bestimmt. Um eine Temperaturdifferenz von 1 mK noch auflösen zu können, wurde bei einer Abkühlgeschwindigkeit von $\Delta T = -0,03 \text{ K/h}$ ein Aufzeichnungstakt von 120 s vorgegeben. Auf diese Weise werden die vom Videorecorder gespeicherten

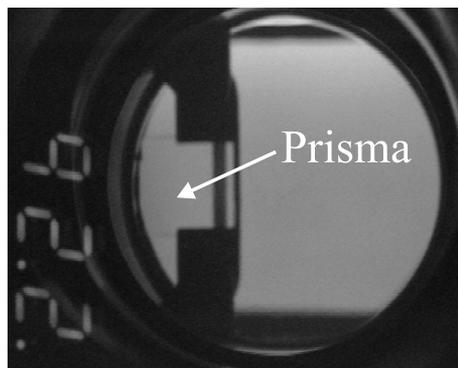
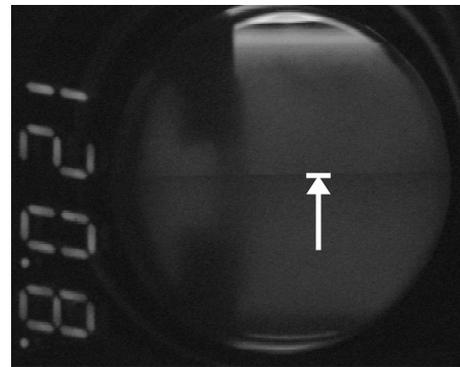
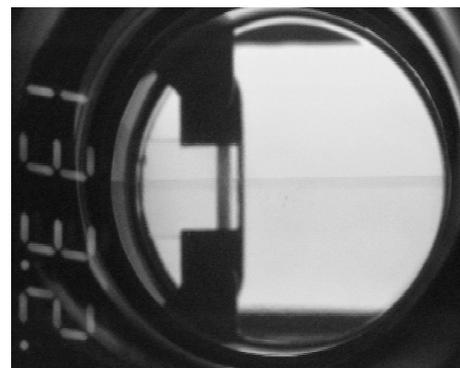
a) $T = 66,067 \text{ } ^\circ\text{C}$ b) $T = 66,017 \text{ } ^\circ\text{C}$ c) $T = 65,983 \text{ } ^\circ\text{C}$ d) $T = 65,981 \text{ } ^\circ\text{C}$ e) $T = 65,974 \text{ } ^\circ\text{C}$ f) $T = 65,941 \text{ } ^\circ\text{C}$

Abb. 12: Bestimmung der kritischen Temperatur von R125. Die Abkühlgeschwindigkeit betrug $\Delta T = -0,03 \text{ K/h}$. Der kritische Punkt, charakterisiert durch das Erscheinen der Phasentrennfläche, ist in Bild d) zu erkennen. Ebenfalls ist das Prisma mit Halterung zu sehen, welches zur Bestimmung des Brechzahl dient

Bilder auf ein sinnvolles Minimum reduziert und damit die Auswertung der Videocassetten vereinfacht.

Während der Messung wird mit einer LED-Anzeige und zwei Spiegeln eine Ordnungsnummer in das Bild der Kamera eingeblendet. Die in einer Datei gespeicherten Temperaturen und Drücke können bei der Auswertung über diese Ordnungsnummer den zugehörigen Bildsequenzen zugeordnet werden. In Abb. 12 sind sechs Bildsequenzen am Beispiel von R125 zu sehen.

Bei den Gemischen wurden die pseudo-kritischen Parameter dreifach bestimmt, um ihr azeotropes Verhalten überprüfen zu können. Bei jedem Versuch wurde vor der Fluidentnahme zur Einstellung der kritischen Dichte die Meßzelle in unterschiedlichem Maße überkritisch befüllt. Eine Abhängigkeit der pseudo-kritischen Parameter von der Anfangs-Füllmenge konnte nicht festgestellt werden.

3.3.3 Messung des Brechungsindex

Zur Messung der Brechzahl wird eine einfache Refraktometeranordnung verwendet, die in Abb. 13 dargestellt ist. Eine detaillierte Beschreibung der Meßmethode ist z.B. in der Arbeit von **Rathjen** [31] zu finden. Bei der Anordnung der vorliegenden Arbeit wird das Licht des Argon-Ionen-Lasers zur Erzeugung des Spaltbildes verwendet und nicht, wie üblich, eine Hg-Spektrallampe mit vorgeschaltetem Grünfilter eingesetzt.

Durch die Verwendung des Lasers als Lichtquelle kann die maximale Lichtintensität des Spaltbildes deutlich erhöht werden; aufwendige Umbaumaßnahmen während der Messungen entfallen. Um Beugungseffekte des Laserlichts an der Spaltblende zu verhindern, muß dieser eine Mattscheibe vorgeschaltet sein. Die Mattscheibe wird von einem Elektromotor in Rotation versetzt, um eine gleichmäßige Intensitätsverteilung des Spaltbildes zu erhalten. Abhängig vom Fluidzustand ermöglicht der regulierbare Lichtfilter die Einstellung der gewünschten Lichtintensität.

Nach dem Brechungsgesetz von **Snellius** berechnet sich der Brechungsindex der Versuchssubstanz n_{fl} zu:

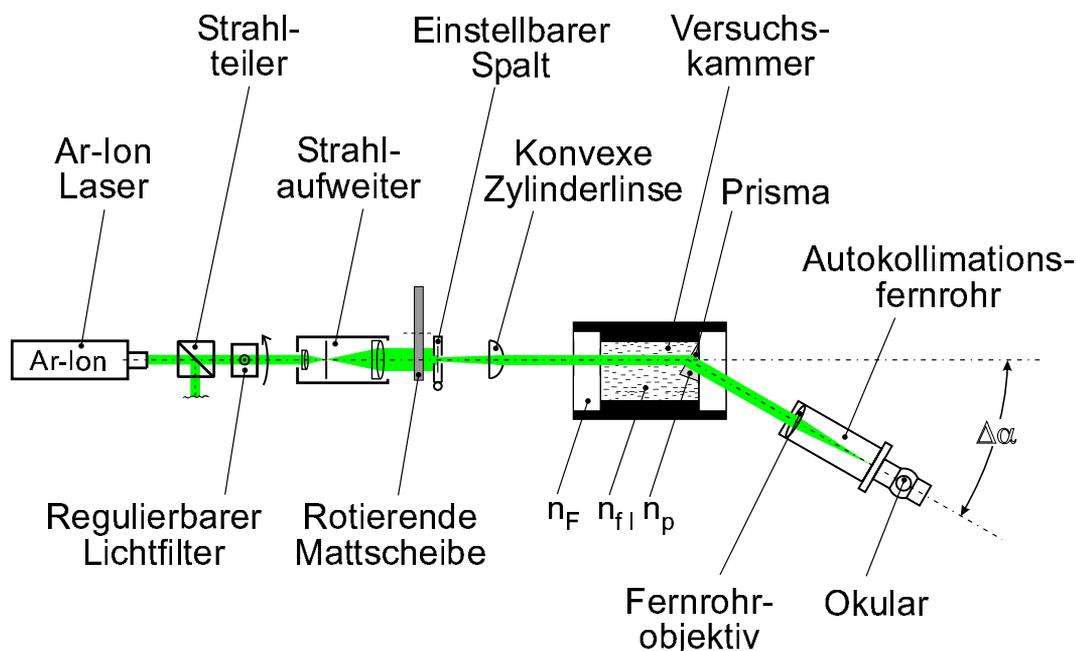


Abb. 13: Aufbau der Meßanlage zur Bestimmung der Brechzahl

$$n_{fl} = n_P \cdot \frac{\sin[\gamma_P - \arcsin((\frac{n_L}{n_P}) \sin(\Delta\alpha))]}{\sin(\gamma_P)} \quad (49)$$

In dieser Gleichung bezeichnet n_P den Brechungsindex des Prismas, γ_P den Prismawinkel, n_L den Brechungsindex der umgebenden Luft und $\Delta\alpha$ den gemessenen Ablenk Winkel des Spaltbildes. Der Brechungsindex der Luft wurde mit einer Formel von **Cauchy** [32] zu $n_L = 1,00027$ ermittelt. Vom Hersteller wurde der Prismawinkel mit $\gamma_P = 30^\circ 13' 45''$ angegeben und dessen Genauigkeit mit $\Delta\gamma_P = 1''$ abgeschätzt.

Um aus dem Ablenk Winkel des Spaltbildes den Brechungsindex des Fluids berechnen zu können, wird zusätzlich der Brechungsindex des Prismas benötigt. Da dieser von der Temperatur und der Wellenlänge der Lichtquelle abhängig ist, muß dieser wie folgt bestimmt werden: Indem die Versuchskammer auf 10^{-9} MPa evakuiert wird, kann $n_{fl} = n_{\text{Vakuum}} = 1$ angenommen werden und Gleichung (49) iterativ nach n_P aufgelöst werden. Indem der Ablenk Winkel des Spaltbildes bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird, kann der Prisma-

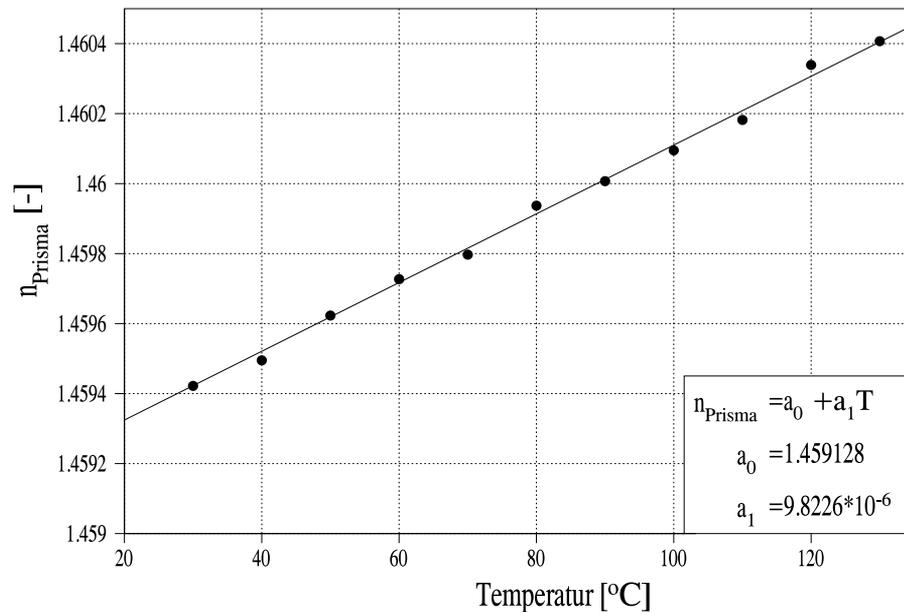


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Prisma-Brechzahl

Brechungsindex der jeweiligen Temperatur zugeordnet werden. Wie in Abb. 14 dargestellt, kann die Temperaturabhängigkeit der Prisma-Brechzahl innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches mit einem linearen Ansatz präzise wiedergegeben werden.

3.3.4 Messung der Temperaturleitfähigkeit

Mit dem Ziel, die Handhabung der Anlage zu vereinfachen und die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei signifikante Modifikationen am Versuchsaufbau durchgeführt. Die Meßdatenerfassung wurde neu gestaltet und bei den Messungen im heterodyne Modus wurde der sogenannte lokale Oszillator durch einen polarisationserhaltenden Lichtleiter realisiert.

Bei der Neugestaltung der Meßdatenerfassung wurde das Steuerungsprogramm so konzipiert, daß es die Korrelatordaten während der Messung kontinuierlich aufzeichnet. Am Ende des Experiments können die Daten bearbeitet werden, um störende Einflüsse nachträglich auszublenden. Da fehlerbehaftete Messungen nicht wiederholt werden müssen, wird mit diesem Konzept die für die Experi-

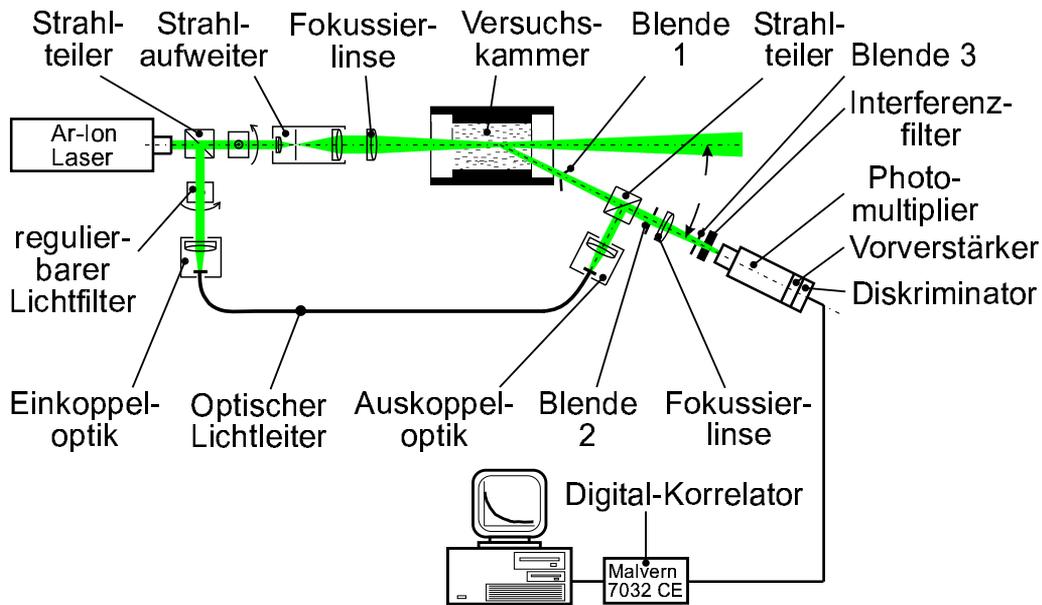


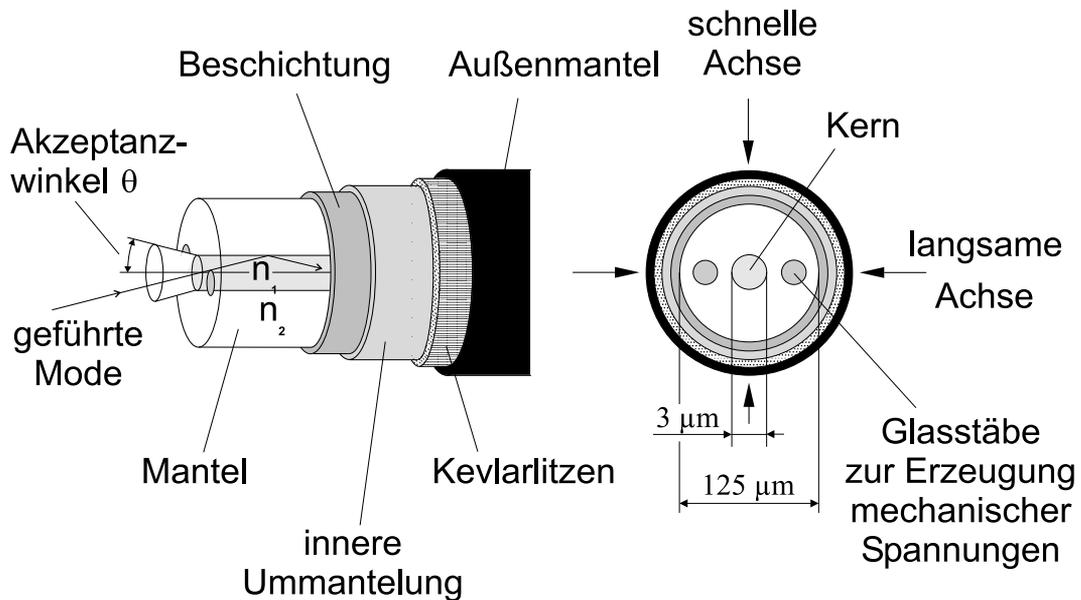
Abb. 15: *Aufbau der Meßanlage zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit*

mente benötigte Zeit verringert. Zugleich kann die Güte der Messung nachträglich überprüft werden. Deshalb ist vor allem bei den zeitintensiven Messungen weitab des kritischen Punktes diese Modifikation sehr wirkungsvoll.

Bei Messungen im heterodyne Modus wird häufig der lokale Oszillator durch das Streulicht der Glasfenster realisiert. Dazu wird der Fokussierpunkt der Sammellinse solange in Richtung des Zellenfensters verschoben, bis das gewünschte Intensitätsverhältnis zwischen dem lokalen Oszillator und dem Streulicht erreicht wird. Da dieses Verfahren mit einem großen Justieraufwand verbunden ist, wurde ein Lichtleiter in den Aufbau integriert. Das Verhältnis der Lichtintensitäten kann bei diesem Aufbau sehr einfach und mit hoher Präzision durch die regulierbaren Lichtfilter eingestellt werden.

• Funktionsbeschreibung

Der experimentelle Aufbau zur Messung der Temperaturleitfähigkeit ist in Abb. 15 skizziert. Ein Argon-Ionen Laser (Spectra Physics, Modell 2020) dient als Lichtquelle. Durch das eingebaute Etalon wird



$$NA = \sin \Theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = 0,1$$

Abb. 16: Aufbau der verwendeten Lichtleiterfaser

die Frequenz des Laserlichts von $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ stabilisiert und eine Kohärenzlänge von ca. fünf Metern erreicht. Am Strahlteiler wird der Laserstrahl in den Objekt- und den Referenzstrahl geteilt, die beide die gleiche Intensität besitzen. Bei Messungen im homodyne Modus wird der Referenzstrahl nicht benötigt und nach dem Strahlteiler ausgeblendet. Die Intensitäten der beiden Lichtstrahlen werden durch die regulierbaren Lichtfilter eingestellt.

Im Strahlaufweiter wird die geforderte Gauß-Verteilung des Objektstrahls hergestellt und Inhomogenitäten des Lichts eliminiert. Beim Referenzstrahl werden diese Aufgaben vom Lichtleiter und der Einkoppeloptik übernommen. Als Lichtleiter wird eine polarisationserhaltende Panda-Faser vom Typ PM-HL488 der Firma Spindler & Hoyer mit einer Länge von drei Metern verwendet. Bei diesem Lichtleiter sind in den Fasermantel zwei Glasstäbe eingelassen, die mechanische Spannungen erzeugen und die Polarisationsrichtung der Faser definieren. Um die Kohärenzlänge des Lasers nicht zu überschreiten, wurde die Länge des Lichtleiters mit drei Metern möglichst

kurz gewählt. Lichtleiter dieser Art sollten diese Mindestlänge nicht unterschreiten, um störendes Licht im Fasermantel abklingen zu lassen.

Beim Einkoppeln des Laserlichts in die Faser kann deren Polarisationsrichtung experimentell sehr einfach bestimmt werden. Dazu wird die Faser um ihre Achse gedreht und die Intensität des aus der Faser austretenden Lichts kontrolliert. Erreicht die Lichtintensität ihr Maximum, so stimmen die Polarisationsrichtung des Lasers und der Faser überein. Der schematische Aufbau der Faser und ihre Abmessungen sind in Abb. 16 dargestellt. Das Laserlicht wird bei heterodynen Messungen mit einer Einkoppeloptik gebündelt und in die Faser fokussiert. Mit Hilfe der Auskoppeloptik, die zugleich als Kollimator dient, wird das Licht beim Verlassen der Faser aufgeweitet und dem Streulicht des Fluids überlagert. Um die beiden Lichtstrahlen zu überlagern wird in den Stahlgang ein weiterer Strahlteilerwürfel einjustiert.

Wie in Kapitel 5 erläutert, wird durch die Brennweite der Fokussierlinse das Streuvolumen definiert. In diesem Versuchsaufbau wurde eine Linse mit einer Brennweite von $f = 500 \text{ mm}$ verwendet. Das Streulicht des Fluids wird durch einen Photomultiplier (Typ EMI 9863) registriert und durch ein Blendensystem (1), (2) vor dem störenden Streulicht der Glasfenster geschützt. Ein Objektiv fokussiert das Streulicht in die Photomultiplier-Röhre, die durch einen Interferenzfilter vor Tageslicht geschützt ist. Das von der Detektoreinheit ausgehende Signal wird in dem Vorverstärker und dem Diskriminator (Pulse Amplifier Discriminator PAD) in eine Reihe definierter elektronischer Einzelimpulse umgewandelt und dem Korrelator zugeführt. Der digitale Korrelator (Malvern K7032) verfügt über 135 Speicherkanäle, von denen acht Stück zeitlich versetzt als Offset-Kanäle verwendet werden. Für die Messungen wurden die Offset-Kanäle auf der Zeitskala um 1024 Samplezeiten nach hinten versetzt. Da das verwendete Meßverfahren sehr empfindlich auf Erschütterungen reagiert, muß der Versuchsaufbau schwingungsgedämpft gelagert sein. Aus diesem Grund wurden die optischen Komponenten auf einer Granitplatte mit den Abmessungen $1000 \cdot 2000 \cdot 200 \text{ mm}$ und einem

Gewicht von ca. 1,5 Tonnen montiert. Zur Schwingungsdämpfung ist die Granitplatte auf einem Stahlgestell mit Spezial-Gummipuffern gelagert. Da beim Einstellen des Meßwinkels von Hand der Aufbau leicht ins Schwingen gerät, wurde ein Schrittmotor in den Aufbau integriert.

Das Schrittmotorsystem wird über die Meßerfassungs-Software angesteuert und beim Start des Meßprogramms selbständig referenziert. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, sind dazu zwei Infrarot-Sensoren in die Meßapparatur integriert, die zugleich das System gegen ein Überdrehen des Drehtisches im Falle einer Störung absichern. Der am Drehtisch angebrachte Sensor ist für die Begrenzung des Drehtischarms zuständig, während der am Schrittmotor montierte Sensor die geforderte Genauigkeit bei der Winkeleinstellung garantiert.

• Meßdatenerfassung und Auswertverfahren

Da Streulichtexperimente statistischer Natur sind, erhöht sich beim idealen Versuch die Genauigkeit der Messung mit zunehmender Meßdauer. Im realen Versuch hingegen können ideale Meßbedingungen nicht immer realisiert und garantiert werden, da Staubteile in der Luft, Restpartikel im Fluid, Intensitätsschwankungen des lokalen Oszillators oder Ähnliches die Messung verfälschen können.

Treten solche Störungen auf, werden sie in der Autokorrelationsfunktion mit aufsummiert. Dominiert einer dieser Effekte die Messung, kann deren Genauigkeit häufig selbst durch lange Meßzeiten nicht wesentlich verbessert werden. Eine generelle Abschätzung dieser Fehlerquellen ist nicht möglich, da die Genauigkeit einer Messung nicht nur von der Dauer und Intensität des von der Störung hervorgerufenen Streulichts abhängig ist, sondern zugleich auch von der Intensität des vom untersuchten Fluid gestreuten Lichts bestimmt wird. Vor allem in Zustandsbereichen mit geringer Streufähigkeit des Fluids müssen verfälschte Messungen oft verworfen und wiederholt werden. Da gerade in diesen Zustandsbereichen die Messungen sehr zeitintensiv sind, wurden die Computer-Programme zur Steuerung des Korrelators und zur Auswertung der Korrelatordaten neu konzipiert.

Grundgedanke des Software-Pakets ist die kontinuierliche Aufzeich-

nung der Meßdaten, um fehlerbehaftete Messungen nachträglich korrigieren zu können. Dabei werden verfälschte Meßsequenzen vor der Durchführung der Kurvenregression aus der Gesamtmessung ausgeblendet. Das Meßerfassungsprogramm steuert den digitalen Korrelator und liest jede Sekunde dessen 135 Speicherkanäle aus.

Die gemessene Autokorrelationsfunktion kann im Zahlenformat oder graphisch dargestellt werden. Um den Zustand des Fluids während der Messung kontrollieren zu können, werden Druck und Temperatur vom Programm in die Darstellung mit einbezogen. Während der Messung werden sämtliche Meßdaten kontinuierlich in einer Protokoll-Datei abgespeichert. Die Intervallgröße, innerhalb der die Daten abgespeichert werden, kann im Bereich von 1-3600 Sekunden frei gewählt werden.

In Abb. 17 ist der zeitliche Verlauf einer Messung mit R125 als Versuchssubstanz zu sehen. Die vier Kurven repräsentieren die Korrelationsfunktion des Korrelators zu vier verschiedenen Integrationszeiten. Um die Kurven direkt miteinander vergleichen zu können, werden die einzelnen Kanalinhalt $C_i(t)$ auf den gemittelten Inhalt $\bar{C}_O(t)$ der acht Offset-Kanäle $C_{O_n}(t)$ bezogen, der sich mit

$$\bar{C}_O(t) = \frac{1}{8} \cdot \sum_{n=1}^8 C_{O_n}(t) \quad (50)$$

berechnet. Mit zunehmender Meßdauer folgen die Korrelatorkanäle immer deutlicher dem Verlauf der theoretischen Funktion, in diesem Fall einer Exponentialfunktion.

Das Auswertprogramm bietet die Möglichkeit, die gespeicherten Meßdaten-Protokolle zu analysieren, zu korrigieren und die Ergebnisse in einer integrierten Datenbank zu verwalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sehr viele und umfangreiche Messungen durchgeführt. Deshalb wurde bei der Konzeption des Programms nach einer Möglichkeit gesucht, den Auswertvorgang der Protokoll-Dateien zu automatisieren.

Anhand einer exemplarischen Messung kann das Funktionsprinzip des Analyseverfahrens erklärt werden. Das Streulichtexperiment wurde an der Flüssigphase von R125 im Koexistenzgebiet bei einer Tem-

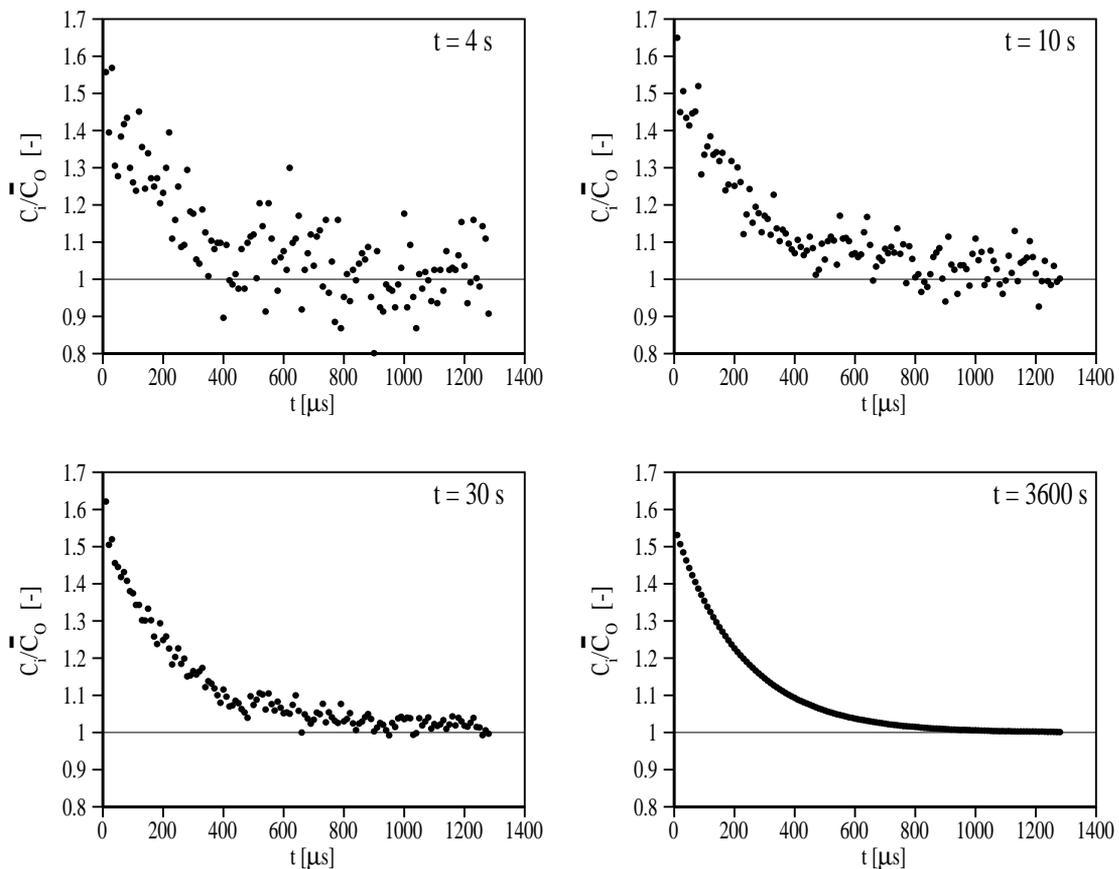


Abb. 17: Zeitlicher Verlauf einer homodynen PKS-Messung am Beispiel von R125 im überkritischen Zustand bei einer Temperatur von $T = 339,47$ K und einem Druck von 3,64 MPa

peratur von $T = 325,95$ K durchgeführt. Die gewählte Sample-Zeit betrug 400 ns; die Offset-Kanäle wurden mit einer Verzögerung von 1024 Sample-Zeiten aufgenommen. Mit dem Schrittmotor wurde ein Meßwinkel von acht Grad eingestellt.

Als Störung diente bei diesem Versuch das Streulicht kleinster Teilchen im Fluid. Um für dieses Experiment die Anzahl der Partikel im Fluid zu erhöhen, wurde beim Befüllen der Meßzelle der Keramikfilter ausgebaut (siehe Kapitel 3.2.4). Das Verfahren zerteilt die Gesamtmessung in einzelne Meßsequenzen, indem von jeder abge-

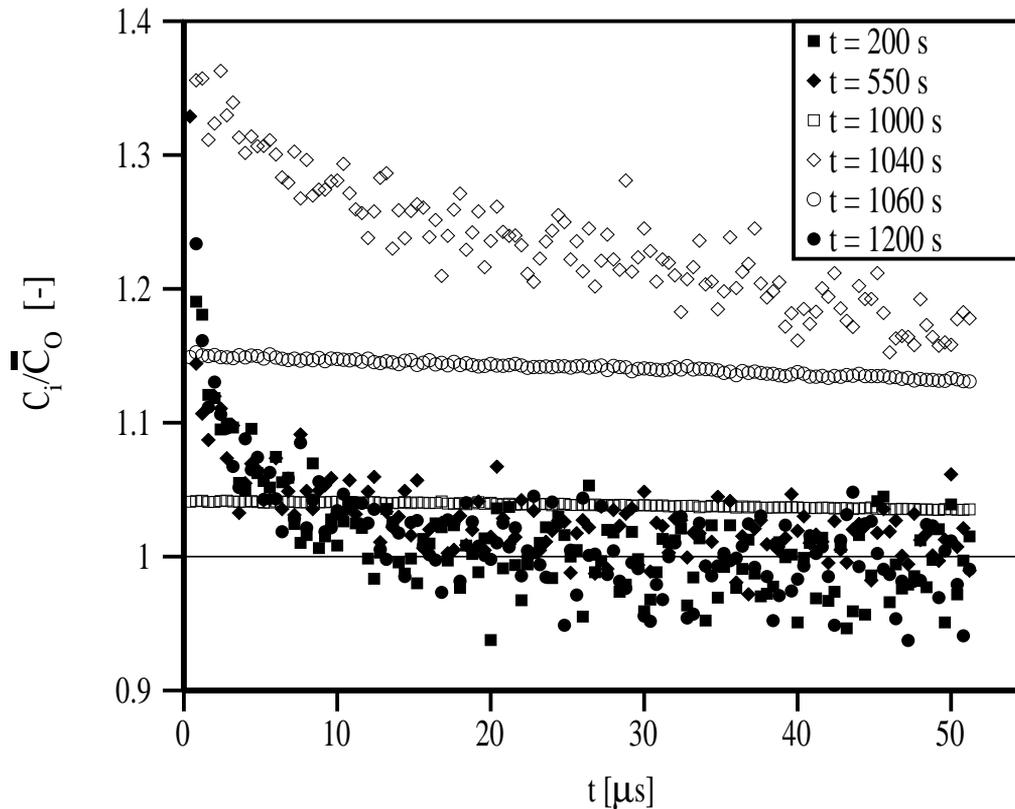


Abb. 18: Darstellung sechs verschiedener Meßsequenzen der exemplarischen PKS-Messung

speicherten Korrelationskurve deren Vorgänger subtrahiert wird. Die Autokorrelationsfunktionen von sechs Sequenzen sind in Abb. 18 für diesen Demonstrationsversuch dargestellt. Die Meßdaten wurden in diesem Fall in einer Sequenz von zehn Sekunden protokolliert. Die dargestellten Korrelationskurven können somit als die Ergebnisse von zehn Sekunden langen Einzelmessungen interpretiert werden. Die angegebenen Integrationszeiten stellen bei dieser Betrachtungsweise die Zeitpunkte dar, an denen die Einzelmessungen durchgeführt wurden. Um in der Darstellung den Verlauf der Kurven direkt miteinander vergleichen zu können, sind diese erneut mit $\overline{C}_O(t)$ normiert. Zu den Zeitpunkten $t = 200, 550$ und 1200 Sekunden gleichen sich die Kurvenverläufe der gemessenen Autokorrelationsfunktionen. In diesen Meßsequenzen wird die Messung der Temperaturleitfähigkeit

nicht verfälscht. Die Kurvenverläufe der drei anderen Meßsequenzen weichen stark von diesem Verlauf ab. Dort dominiert das Streulicht eines Partikels die Messung. Durch die hohe Intensität des vom Teilchen gestreuten Lichts ist die Zählrate des Korrelators $I_P(t)$ in diesen Sequenzen stark angestiegen. Am Absinken der Offset-Kanäle ist ein Langzeitabfall der Autokorrelationskurve erkennbar.

In Abb. 19 ist eine genaue Analyse der Messung in drei überlagerten Diagrammen graphisch veranschaulicht. Für jedes Meßintervall ist die berechnete Temperaturleitfähigkeit $a(t)$ und der gemittelte Kanalinhalt $S_m(t)$ mit

$$S_m(t) = \frac{1}{128} \cdot \sum_{i=1}^{128} C_i(t) \quad (51)$$

in den beiden oberen Diagrammen eingetragen. Darüber hinaus ist die gemessene Zählrate $I_P(t)$ als Funktion der Zeit dargestellt.

Das gemittelte nichtlineare Bestimmtheitsmaß \bar{r} aller Meßsequenzen betrug $\bar{r} = 0,71$. Deutlich zu erkennen sind die erhöhten Zählraten des Lichtdetektors zu den Zeitpunkten $t = 550, 1000, 1040$ und 1060 Sekunden. Wie in Abb. 18 erkennbar ist, weicht die normierte Korrelationsfunktion zum Zeitpunkt $t = 550$ Sekunden trotz der kurzzeitig angestiegenen Zählrate nicht vom Verlauf der störungsfreien Meßsequenzen ab. Lediglich der gemittelte Kanalinhalt $S_m(t)$ weist zu diesem Zeitpunkt einen leicht erhöhten Wert auf. Im Gegensatz zu den drei anderen störungsbehafteten Meßsequenzen wird zu diesem Zeitpunkt die Gesamtmessung nicht verfälscht.

Vor allem die Sequenzen zu den Zeiten $t = 1000$ und 1060 Sekunden stellen aufgrund der hohen Zählraten ein Problem bei der Auswertung der Gesamtmessung dar. In diesen Fällen dominiert die Mie-Streuung der Partikel die Messung, wodurch die Autokorrelationsfunktion stark verfälscht wird. Wie in Abb. 19 deutlich erkennbar ist, sinken die berechneten Temperaturleitfähigkeiten in diesen Meßsequenzen stark ab, was durch den Langzeitabfall der Korrelationskurve verursacht wird. Gleichzeitig steigt in diesen Meßsequenzen der gemittelte Kanalinhalt $S_m(t)$ durch die hohen Zählraten stark an.

Bei der automatischen Auswertung der Protokoll-Dateien wird der

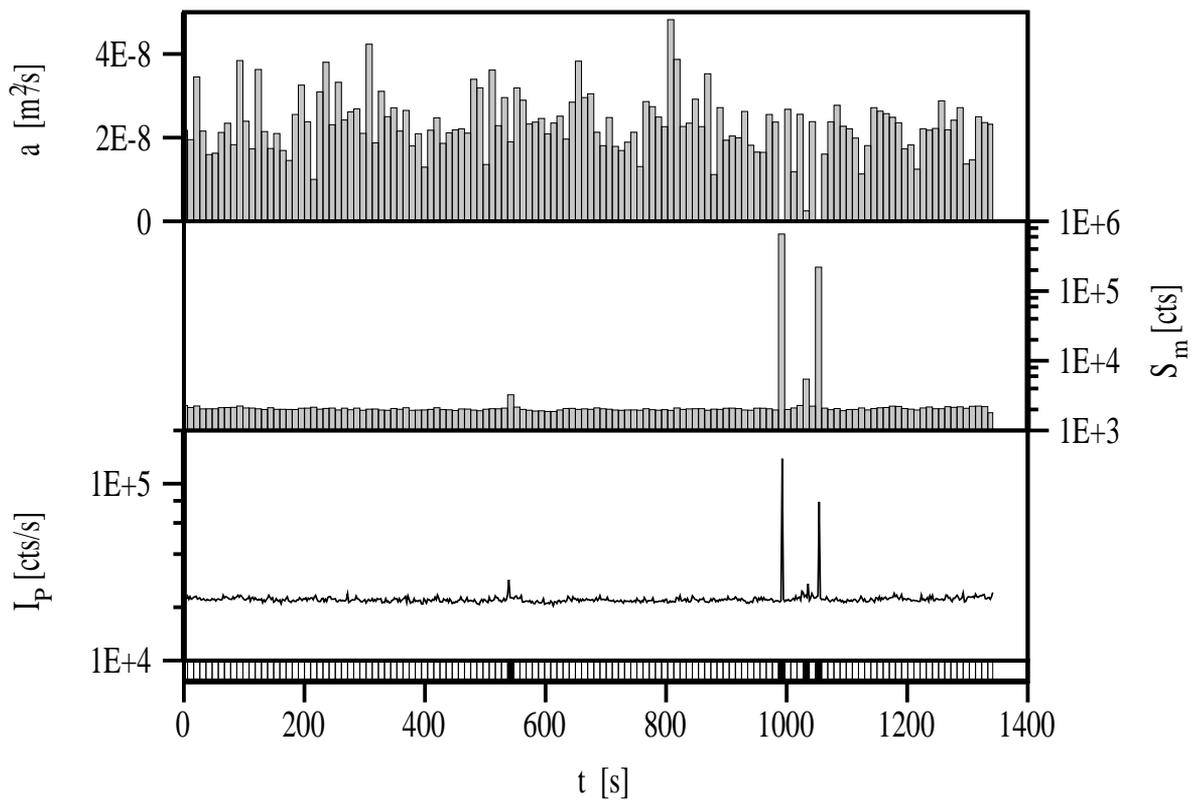


Abb. 19: Analyse der exemplarischen Messung

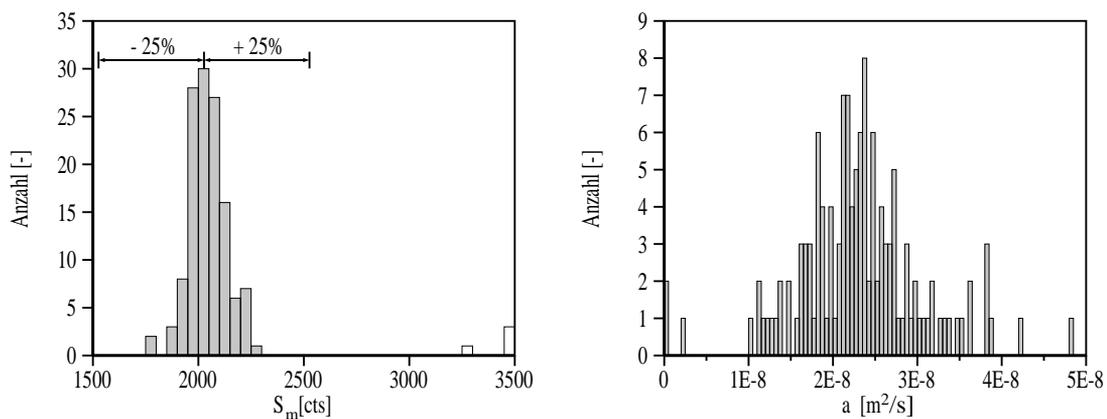


Abb. 20: Häufigkeitsverteilung von $S_m(t)$ und $a(t)$ der exemplarischen Messung. Die Gesamtmessung wurde in 132 Teilmessungen zerlegt

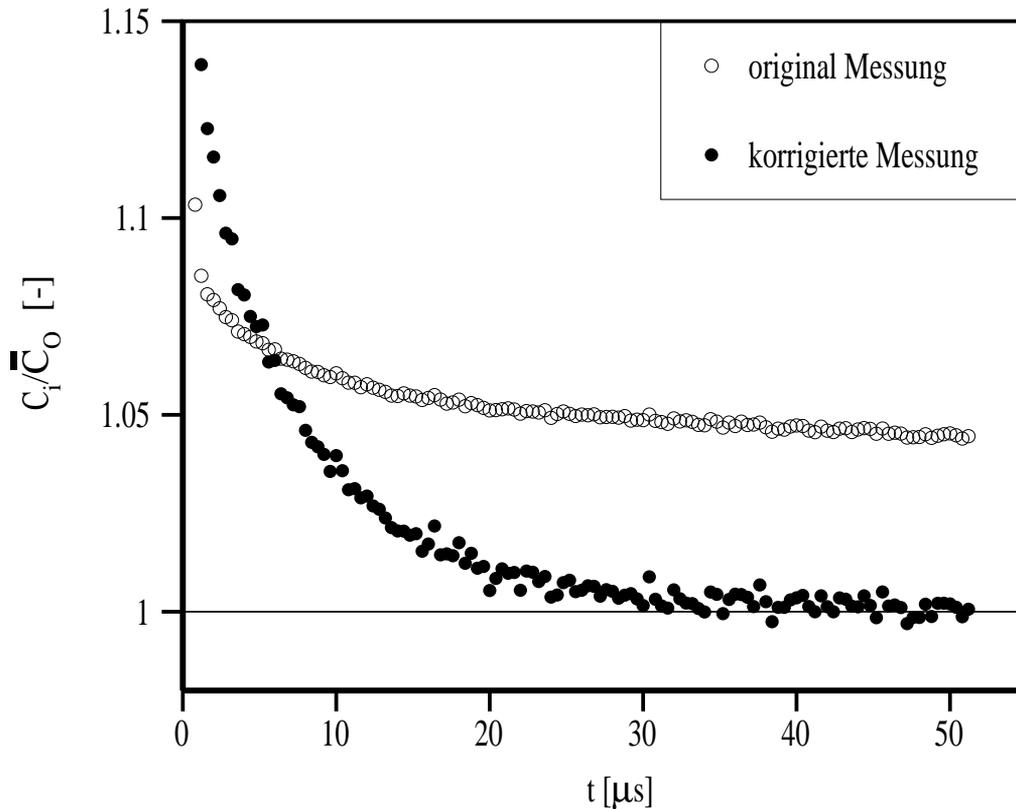


Abb. 21: Auswirkungen des Auswertverfahrens am Beispiel der exemplarischen Messung

Mittelwert der Korrelatorkanäle $S_m(t)$ als Gütekriterium verwendet, um verfälschte Meßsequenzen zu erkennen. Um die Autokorrelationskurve der Gesamtmessung zu korrigieren, werden die Daten der verfälschten Meßsequenzen von dieser subtrahiert. Erst dann wird an der korrigierten Korrelationskurve die Kurvenregression durchgeführt.

Mit einer Häufigkeitsanalyse für die Mittelwerte $S_m(t)$ wird deren Gültigkeitsbereich festgelegt. Aus einer vorgegebenen prozentualen Streubreite werden mit dem Maximum der Verteilung die Grenzwerte für $S_m(t)$ berechnet. In Abb. 20 ist links die Häufigkeitsverteilung der gemittelten Kanalhalte $S_m(t)$ zu sehen. Als Gültigkeitsbereich wurde in diesem Fall eine Streubreite von $\pm 25\%$ relativ zum Maximum der Verteilung vorgegeben. In Abb. 19 sind unten im Diagramm

die vier Meßsequenzen schwarz markiert, deren gemittelter Kanalinhalt den gewählten Gültigkeitsbereich überschreitet.

Die Auswirkungen des Auswertverfahrens werden in Abb. 21 deutlich. Bei der originalen Korrelationskurve ist ein starker Langzeitabfall zu sehen, der zu Fehlern bei der Kurvenanpassung führt. Bei der korrigierten Korrelationskurve sind die fehlerbehafteten Meßsequenzen ausgeblendet. Ein Abfall des Untergrundes ist nicht erkennbar. Die berechnete Temperaturleitfähigkeit betrug bei der originalen Messung $a = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ und bei der korrigierten Messung $a = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Wie aus dem rechten Diagramm in Abb. 20 hervorgeht, stimmt dieser Wert sehr gut mit dem Maximum der Häufigkeitsverteilung der berechneten Temperaturleitfähigkeiten überein. Die Güte einer Messung kann anhand der Form und der Streubreite dieser Häufigkeitsverteilung abgeschätzt werden. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden verfälschte Meßsequenzen mit diesem Verfahren nachträglich ausgeblendet.

3.4 Anwendungsbereich und Meßgenauigkeiten

• Anwendungsbereich der Meßmethode

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen im Dichtebereich von $0,2 < \rho_r < 2,0$ durchgeführt, mit $\rho_r = \rho/\rho_c$ als reduzierter Dichte. Messungen bei höheren Dichten sind zwar prinzipiell möglich; für die vorliegende Arbeit sind sie jedoch nicht von Interesse, da sich die Temperaturleitfähigkeit in diesen Bereichen nur geringfügig ändert. Mit abnehmender Dichte nimmt auch die Streufähigkeit der Fluide ab. Daher ist bei Dichten unterhalb der angegebenen Grenze das Auflösungsvermögen des Spektrometers zu gering, um das Streulicht analysieren zu können. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Meßpfade ist der Anwendungsbereich der homodynen Methode in Tabelle 2 aufgelistet. Die angegebenen Dichtebereiche beruhen auf den Erfahrungen, die im Rahmen dieser Arbeit gesammelt wurden. In Zustandsbereichen hoher und niedriger Dichte wurde die heterodyne Methode eingesetzt.

Tabelle 2: Anwendungsbereich der homodynischen Meßmethode, dargestellt als Funktion der reduzierten Dichte $\rho_r = \rho/\rho_c$. Die Isothermen sind als Funktion der reduzierten Temperaturdifferenz $\tau = (T - T_c)/T_c$ angegeben

Pfad	hom. Einsatzbereich
Kritische Isochore	alle Messungen
Flüssigphase (Koex.)	$\rho_r < 1,75$
Gasphase (Koex.)	$\rho_r > 0,4$
Isotherme ($\tau = +1 \cdot 10^{-1}$)	$0,70 < \rho_r < 1,30$
Isotherme ($\tau = +5 \cdot 10^{-2}$)	$0,60 < \rho_r < 1,55$
Isotherme ($\tau = +1 \cdot 10^{-2}$)	$0,55 < \rho_r < 1,65$
Isotherme ($\tau = +1 \cdot 10^{-3}$)	$0,50 < \rho_r < 1,75$
Isotherme ($\tau = -5 \cdot 10^{-2}$)	$1,00 < \rho_r < 1,85$
Isotherme ($\tau = -1 \cdot 10^{-2}$)	$0,45 < \rho_r < 1,70$
Isotherme ($\tau = -1 \cdot 10^{-3}$)	$0,55 < \rho_r < 1,60$

• Genauigkeit von Druck und Temperatur

Wie in Kapitel 3.3.1 erläutert, werden die Temperatur- und Drucksensoren in jährlichem Zyklus neu kalibriert, um ein Driften der Sensoren bemerken und korrigieren zu können. Die Präzision der Temperaturmessung wurde durch zweimalige Bestimmung der kritischen Temperatur von R32 im Abstand von zwei Jahren bestätigt. Die absolute Genauigkeit der Temperaturerfassung wird auf $\pm 10 \text{ mK}$ angesetzt; der absolute Fehler der Druckerfassung wird mit $0,01 \text{ MPa}$ abgeschätzt.

• Genauigkeit der Brechzahl

Die Genauigkeit der Brechungsindexmessung wird überwiegend durch die Präzision bei der Winkeleinstellung bestimmt. Der verwendete Präzisionsdrehtisch der Firma Deckel erlaubt in Kombination mit dem Schrittmotorsystem eine reproduzierbare Winkeleinstellung von 6 Sekunden. Durch die subjektive Wahrnehmung beim Einstellen

des Spaltbildes am Fadenkreuz des Autokollimators verringert sich die Genauigkeit bei der Winkeleinstellung auf 18 Sekunden. Bei der Brechungsindexmessung resultiert dies in einem maximalen Fehler von $\Delta n = 3 \cdot 10^{-4}$.

• Genauigkeit der Dichte

Die Dichte des Fluids wird mit der **Lorentz-Lorenz-Gleichung** [33], [34] aus dem Brechungsindex und der Refraktionskonstanten LL berechnet. Letztere wird im gesamten untersuchten Dichtebereich als konstant angenommen. Mit dieser Hypothese wird die Genauigkeit der Dichtemessung durch die Präzision der Brechzahlen bestimmt. Im Zustandsbereich dieser Arbeit resultiert der maximale Fehler $\Delta n = 3 \cdot 10^{-4}$ der Brechungsindexmessung in einer maximalen relativen Dichteunauigkeit von $\Delta\rho/\rho < 1,8\%$.

• Genauigkeit der Temperaturleitfähigkeit

In der Literatur schwanken die Genauigkeitsangaben der verschiedenen Autoren zwischen 0,5% und 5%, da eine Vielzahl von Parametern die Messgenauigkeit beeinflussen und die Methode zudem statistischen Schwankungen unterliegt. Eine detaillierte Fehleranalyse ist sehr umfangreich, weshalb an dieser Stelle auf die Arbeit von **Kruppa** [28] verwiesen wird. Um in der Praxis die Genauigkeit der Messungen abschätzen zu können, wird die Temperaturleitfähigkeit für jeden Meßpunkt aus sechs Einzelmessungen gemittelt. Die Versuche werden auf beiden Seiten der optischen Achse durchgeführt, um optische Dejustierungen auszuschließen. Es werden ausschließlich Einzelmessungen übernommen, deren nichtlineares Bestimmtheitsmaß den Wert 0,99 übersteigt. Bei der Auswertung werden nur diejenigen Meßpunkte berücksichtigt, bei denen die Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert unter 5% lag.

4 Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturleitfähigkeit der reinen Kältemittel R32, R125 und R143a in Abhängigkeit von Temperatur und Druck gemessen und dabei der erweiterte Zustandsbereich um den kritischen Punkt systematisch untersucht. Als zusätzliche Stoffgröße wurde die Brechzahl gemessen, aus der sich die Dichte der Versuchssubstanz berechnen läßt. Die Messungen erfolgten entlang definierter thermodynamischer Pfade, die im Druck-Dichte Diagramm in Abb. 22 dargestellt sind. Die Messungen wurden durchgeführt entlang

- der Flüssig- und der Gasphase des Koexistenzgebietes,
- der kritischen Isochore mit $\rho = \rho_c$,
- drei unterkritischer Isothermen

$$\begin{aligned}\tau = (T - T_c)/T_c &= -5 \cdot 10^{-2} \\ &= -1 \cdot 10^{-2} \\ &= -1 \cdot 10^{-3},\end{aligned}$$

- vier überkritischer Isothermen

$$\begin{aligned}\tau = (T - T_c)/T_c &= +1 \cdot 10^{-1} \\ &= +5 \cdot 10^{-2} \\ &= +1 \cdot 10^{-2} \\ &= +1 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

Neben den drei Reinstoffen wurden die binären Gemische R410A (R32/R125; 50/50 %_{gew}) und R507A (R143a/R125; 50/50 %_{gew}) untersucht und dabei die Temperaturleitfähigkeit im Koexistenzgebiet und entlang der kritischen Isochore gemessen.

Vor Beginn der Meßkampagne wurden exemplarische Messungen mit dem Kältemittel R134a im Koexistenzgebiet vorgenommen. Das Ziel

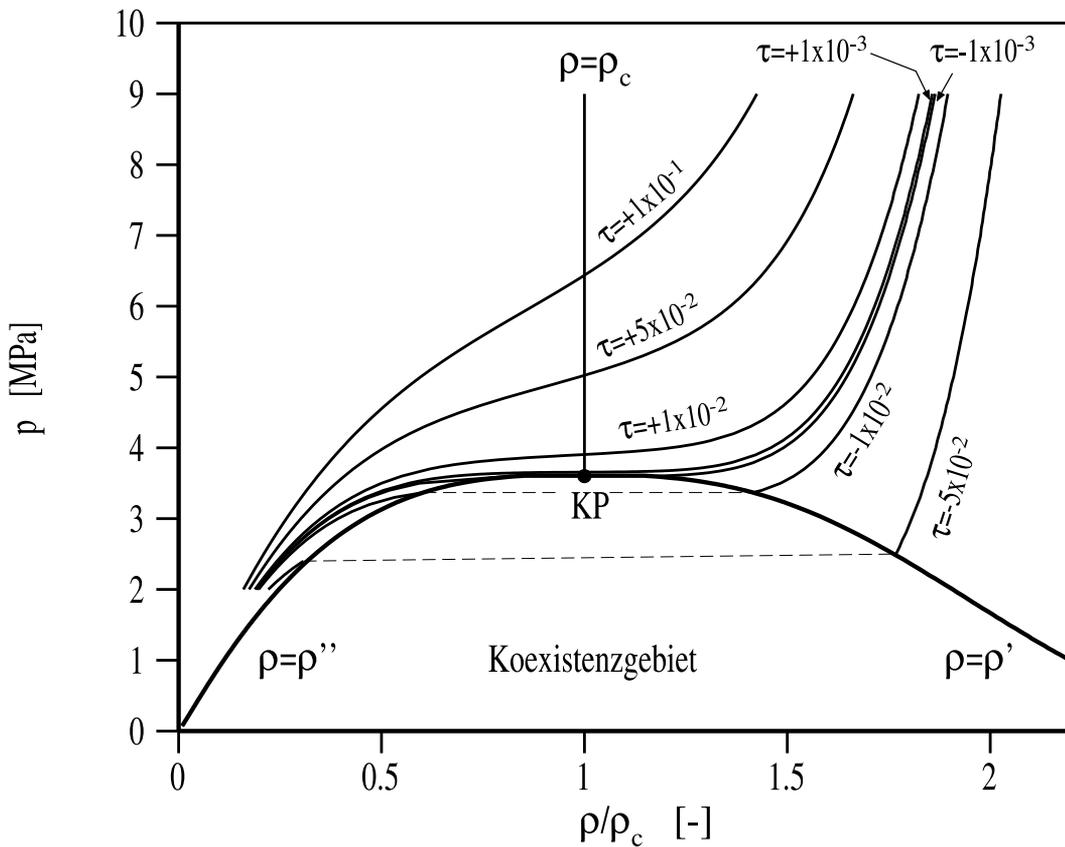


Abb. 22: Darstellung des untersuchten Zustandsbereiches im Druck, Dichte-Diagramm mit R125 als Versuchssubstanz

dieser Messungen und ihre Ergebnisse werden gesondert in Kapitel 4.3 behandelt.

Wie in Kapitel 1 erwähnt, verringert sich die Temperaturleitfähigkeit mit der Annäherung an den kritischen Punkt um mehrere Zehnerpotenzen und liegt in dem in dieser Arbeit untersuchten Zustandsgebiet im Bereich von $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} < a < 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Das extreme Verhalten der Temperaturleitfähigkeit am kritischen Punkt tritt in ähnlicher Form auch bei anderen Stoffgrößen auf und kann entlang definierter thermodynamischer Pfade mit einfachen Potenzgesetzen beschrieben werden. Das folgende Kapitel gibt eine kurze Einführung in diesen Themenbereich.

4.1 Universalität, Potenzgesetze und die Skalentheorie

Das Verhalten von Systemen an sogenannten kritischen Punkten stellt ein wichtiges Forschungsgebiet der Physik dar und ist in dem dort auftretenden singulären Verhalten vieler Stoffeigenschaften begründet. Nach der Universalitäts-Hypothese läßt sich das singuläre Verhalten nicht nur für unterschiedliche Stoffe sondern auch für verschiedene Systeme gleicher Universalitätsklasse (**Wilson [3]**) mit ähnlichen Potenzgesetzen berechnen. Beschrieben werden die Systeme durch sogenannte Ordnungsparameter ϕ , die mit Annäherung an den kritischen Punkt gegen Null streben und deren räumliche Dimensionalität die Universalitätsklasse mitbestimmt.

Im folgenden wird ausschließlich ein fluides System betrachtet, das sich dem kritischen Punkt des Phasenübergangs zwischen Flüssig- und Gasphase annähert. Als Ordnungsparameter wird in diesem Fall die Dichtedifferenz beider koexistierender Phasen verwendet. Der Phasenübergang zwischen der gesättigten Flüssigkeit und dem gesättigten Gas kann entweder diskontinuierlich durch das Koexistenzgebiet oder kontinuierlich über den kritischen Punkt erfolgen. Beim kontinuierlichen Übergang prägen sich die kritischen Phänomene mit abnehmender Entfernung zum kritischen Punkt immer stärker aus.

Das heutige Verständnis der kritischen Phänomene beruht auf der Existenz lokaler Dichteschwankungen, deren Intensität mit Annäherung an den kritischen Punkt zunimmt (siehe Kapitel 2.3). Trotz des thermodynamischen Gleichgewichts bilden sich benachbarte Gebiete mit hoher und niedriger Dichte aus; es kommt zur sogenannten Clusterbildung. Statt der stoffspezifischen molekularen Ordnungskräfte wird das Stoffverhalten jetzt von den Fluktuationen bestimmt. Indirekt kann dieses Verhalten in Form einer gelb-braunen Trübung des Fluids an der sogenannten kritischen Opaleszenz beobachtet werden. Neben der Intensität der Fluktuationen ist auch die sogenannte Korrelationslänge ξ für das Verhalten der Fluide am kritischen Punkt entscheidend. Die Korrelationslänge entspricht dem mittleren

Tabelle 3: Potenzgesetze verschiedener Gleichgewichtsgrößen

Gleichgewichtsgröße	Potenzgesetz	Thermodynamischer Pfad
red. Dichtedifferenz der koex. Phasen	$\frac{\rho' - \rho''}{\rho_c} = B_0 \cdot \tau ^\beta$	Koexistenzkurve
Isotherme Kompressibilität	$\chi_T = \Gamma^+ \cdot \tau ^{-\gamma^+}$ $\chi_T = \Gamma^- \cdot \tau ^{-\gamma^-}$	Kritische Isochore Koexistenzkurve
reduzierte Druckdifferenz	$\frac{p - p_c}{p_c} = D \cdot (\rho - \rho_c) \cdot \left \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \right ^{\delta-1}$	Kritische Isotherme
Isochore Wärmekapazität	$c_v = A^+ \cdot \tau ^{-\alpha^+} + B^+$ $c_v = A^- \cdot \tau ^{-\alpha^-} + B^-$	Kritische Isochore Koexistenzkurve
Korrelationslänge	$\xi = \xi_0^+ \cdot \tau ^{-\nu^+}$ $\xi = \xi_0^- \cdot \tau ^{-\nu^-}$	Kritische Isochore Koexistenzkurve

Durchmesser der Cluster und ist als charakteristische Abmessung definiert, innerhalb der sich zwei Fluktuationen gegenseitig beeinflussen. Mit der Annäherung an den kritischen Punkt nimmt die Korrelationslänge zu.

In Tabelle 3 sind die Potenzgesetze verschiedener Gleichgewichtsgrößen sowie die zugehörigen thermodynamischen Pfade aufgelistet. Bei Gültigkeit der postulierten Universalität nehmen die Exponenten der Potenzgesetze, unabhängig von der Versuchssubstanz, einheitliche Werte an. Stoffspezifische Unterschiede werden ausschließlich in den Amplituden der Potenzgesetze berücksichtigt. Da alle Exponenten positiv definiert sind, ist das Verhalten einer Größe am kritischen Punkt durch das Vorzeichen des Exponenten im Potenzgesetz festgelegt. Größen mit negativem Vorzeichen divergieren, während Größen mit positivem Vorzeichen gegen Null konvergieren. Je größer der Be-

trag des Exponenten ist, desto stärker ist die Singularität ausgeprägt. Die kritischen Exponenten selbst sind über die sogenannten Skalengesetze miteinander verknüpft. Mit der Annahme

$$\alpha^+ = \alpha^- = \alpha \quad (52)$$

$$\gamma^+ = \gamma^- = \gamma \quad (53)$$

$$\nu^+ = \nu^- = \nu \quad (54)$$

können die Skalengesetze nach **Widom** [35], **Griffiths** [36] und **Essam** et al. [37] wie folgt formuliert werden:

$$2 - \alpha = \beta \cdot (\delta + 1) \quad (55)$$

$$\gamma = \beta \cdot (\delta - 1) \quad (56)$$

$$3\nu = \beta \cdot (\delta + 1) \quad (57)$$

Eine ausführliche Behandlung der Skalengesetze ist in den Werken von **Straub** [38], **Nicoll** et al. [39] oder **Anisimov** et al. [40] zu finden.

In Tabelle 4 sind experimentelle und theoretische Werte für die kritischen Exponenten aufgelistet. Das sogenannte Ising-Modell wurde ursprünglich für ferromagnetische Systeme entwickelt. Es kann aufgrund der postulierten Universalität auf das vorliegende fluide System übertragen werden, da beide Systeme die gleiche Universalitätsklasse besitzen.

Neben den angegebenen Gleichgewichtsgrößen weisen auch die Transportgrößen am kritischen Punkt ein singuläres Verhalten auf und können ebenfalls mit einfachen Potenzgesetzen beschrieben werden. In Tabelle 5 sind die Gleichungen für die dynamische Viskosität, die Wärmeleitfähigkeit und die Temperaturleitfähigkeit aufgelistet.

Alle vorgestellten Potenzgesetze sind ausschließlich in einem begrenzten Temperaturbereich um den kritischen Punkt gültig, der als

Tabelle 4: Theoretische und experimentelle Werte der kritischen Exponenten aus Tabelle 3. Die Werte sind einer Übersicht von **Haupt** [41] entnommen, die auf den Angaben von **Anisimov** [40], **Le Guillou et al.** [42] und **Straub** [38] basiert

Modell	α	β	γ	δ	ν
Klassisch (Van der Waals)	0	0,5	1	3	0,5
Ising-Modell (2-dim.)	-	0,25	1,75	15	1
Ising Modell (3-dim.) Reihenentw.	$0,125^{\pm 0,02}$	$\approx 0,3125$	$\approx 1,25$	$\approx 4,66$	$\approx 0,638$
Ising Modell (3-dim.) Numerik	$0,110^{\pm 0,005}$	$\approx 0,325$	$\approx 1,241$	$\approx 4,8$	$\approx 0,63$
Experimente	0,08– 0,125	0,305– 0,354	1,14– 1,29	4,2– 5,0	0,58– 0,67

asymptotischer Bereich bezeichnet wird. Mit zunehmender Entfernung zum kritischen Punkt klingt das kritische Verhalten kontinuierlich ab. Dieses Übergangsgebiet wird als Cross-Over Gebiet bezeichnet. Das übrige Gebiet, in dem die kritischen Phänomene bedeutungslos sind, wird in dieser Arbeit als klassisches Gebiet bezeichnet. Wie bei den Gleichgewichtsgrößen sind auch bei den Transportgrößen die Exponenten miteinander verknüpft. Nach **Sengers** [43] und **Anisimov** [40] können die Exponenten der Transportgrößen mit der Gleichung

$$\psi = \gamma - \phi - \nu \quad (58)$$

ineinander umgerechnet werden. Als Wert für die Exponenten ϕ und ψ gibt **Sengers** [43] die Werte $\phi = 0,031$ bzw. $\psi = 0,58$ an. Mit der

Tabelle 5: *Potenzgesetze der Transportgrößen*

Transportgröße	Potenzgesetz	Thermodynamischer Pfad
Dynamische Viskosität	$\eta = \eta_0 \cdot \tau^{-\phi}$	Kritische Isochore
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = \lambda_0 \cdot \tau^{-\psi}$	Kritische Isochore
Temperaturleitfähigkeit	$a = a_0 \cdot \tau^{\gamma-\psi}$	Kritische Isochore

numerischen Lösung des 3-dimensionalen Ising-Modells ($\nu = 0,63$) beträgt der theoretische kritische Exponent der Temperaturleitfähigkeit:

$$\gamma - \psi \approx 0,66 \quad (59)$$

In den Tabellen 6 und 7 sind für verschiedene Autoren die experimentell bestimmten Werte des kritischen Exponenten aufgelistet. Im Vergleich mit dem theoretischen Wert weichen die experimentellen Werte größtenteils nach oben ab und liegen im Bereich $0,8 < \gamma - \psi < 0,9$. **Sengers** [44] erklärt die Diskrepanz zwischen dem theoretischen und den experimentellen Exponenten mit der Überlagerung eines klassischen und eines kritischen Anteils der Größen am kritischen Punkt. Der theoretische Wert aus Gleichung (59) bezieht sich demnach ausschließlich auf den kritischen Anteil der Temperaturleitfähigkeit. Der von **Sengers** [44] am Beispiel der Wärmeleitfähigkeit entwickelte Ansatz kann auf die Temperaturleitfähigkeit a übertragen werden, indem diese mit

$$a(\rho, T) = a_B(\rho, T) + \Delta a_c(\rho, T) \quad (60)$$

in einen Hintergrundterm $a_B(\rho, T)$ und einen kritischen Anteil $\Delta a_c(\rho, T)$ unterteilt wird. Bei der Berechnung des Hintergrundterms werden die für das klassische Gebiet gültigen Berechnungsansätze in

Tabelle 6: Experimentelle Werte verschiedener Autoren für den kritischen Exponenten der Temperaturleitfähigkeit. Die Werte sind zum Teil einer Übersicht von **Jany** [21] entnommen

Autor	Substanz	Therm. Pfad	Temperaturbereich $ T - T_c $ [K]	$\gamma - \psi$ für Δa_c	$\gamma - \psi$ für a
Ford et al. [20]	SF ₆	KI	0,003 - 1,9	-	0,73 ^(a)
		GP	0,003 - 0,19	-	0,74 ^(a)
Swinney et al. [45]	CO ₂	KI	0,02 - 5,3	0,61	0,73
		KI	0,02 - 5,3	0,63 ^(b)	-
		GP	0,02 - 2,3	-	0,66
		FP	0,02 - 2,3	-	0,72
Benedek [22]	SF ₆	KI	n. b.	-	1,26
		GP		-	0,632
		FP		-	0,635
Braun et al. [46]	SF ₆	KI	0,04 - 2,5	-	0,89
		GP	0,015 - 4,4	-	0,88
		FP	0,015 - 4,4	-	0,83
Henry et al. [47]	Xe	KI	0,003 - 5,0	0,64 ^(b)	0,751
Maccabee et al. [48]	CO ₂	KI	0,1 - 10,0	0,60	-
Feke et al. [49]	SF ₆	GP	0,015 - 1,5	-	0,86
		FP	0,015 - 1,5	-	0,92
Ackerson et al. [50]	CH ₄	KI	0,001 - 5,6	0,659	0,79
		GP	1,12 - 20,0	-	0,94
		FP	1,12 - 20,0	-	0,68
Grabner et al. [26]	CH ₃ OH	KI	0,003 - 3,8	0,671	-
	CH ₃ ON	KI	0,002 - 1,0	0,674	-
Chang et al. [51]	C ₂ H ₆	KI	0,003 - 1,5	0,625	-
Tufeu et al. [52]	NH ₃	KI	0,016 - 1,7	-	0,67 ^(a)
Reile [53]	SF ₆	KI	0,05 - 28,7	-	0,852
		GP	0,02 - 40,1	-	0,884
		FP	0,02 - 40,1	-	0,933 ^(c)

KI: Kritische Isochore
GP: Gasphase
FP: Flüssigphase

(a) Datenanalyse **Jany** [21]
(b) Datenanalyse **Sengers** [54]
(c) Ansatz nach Gl. (83)

Tabelle 7: Fortsetzung zu Tabelle 6

Autor	Substanz	Therm. Pfad	Temperaturbereich $ T - T_c $ [K]	$\gamma - \psi$ für Δa_c	$\gamma - \psi$ für a
Reile [53]	CO ₂	KI	0,13 - 28,5	-	0,791
		GP	0,09 - 21,1	-	0,848
		FP	0,09 - 21,1	-	0,901 ^(c)
	CHF ₃	KI	0,07 - 48,1	-	0,804
		GP	0,02 - 23,0	-	0,859
		FP	0,02 - 23,0	-	0,890 ^(c)
Jany [21]	SF ₆	KI	0,03 - 34,8	-	0,831
		GP	0,01 - 33,0	-	0,883
		FP	0,01 - 33,0	-	0,890 ^(c)
	C ₂ H ₆	KI	0,05 - 48,4	-	0,819
		GP	0,02 - 23,8	-	0,893
		FP	0,02 - 23,8	-	0,886 ^(c)
	N ₂ O	KI	0,03 - 29,0	-	0,811
		GP	0,03 - 22,9	-	0,874
		FP	0,03 - 22,9	-	0,847 ^(c)
	R13	KI	0,04 - 51,7	-	0,828
		GP	0,02 - 15,5	-	0,902
		FP	0,02 - 15,5	-	0,894 ^(c)
	Xe	KI	0,03 - 53,3	-	0,858
		GP	0,03 - 19,4	-	0,868
		FP	0,03 - 19,4	-	0,883 ^(c)
Kruppa [28]	R22	KI	0,14 - 33,9	-	0,820
		GP	0,05 - 52,5	-	0,838
		FP	0,05 - 71,1	-	0,885 ^(c)
	R123	GP	0,85 - 84,2	-	0,921
		FP	0,85 - 160,0	-	0,898 ^(c)
	R134a	KI	0,05 - 49,1	-	0,811
		GP	0,01 - 30,2	-	0,830
		FP	0,01 - 70,9	-	0,880 ^(c)
	R152a	KI	0,06 - 40,0	-	0,807
		GP	0,02 - 38,3	-	0,856
		FP	0,01 - 93,3	-	0,870 ^(c)

den kritischen Bereich hinein extrapoliert. Durch Aufspaltung des Hintergrundterms $a_B(\rho, T)$ in

$$a_B(\rho, T) = a_0(T) + \Delta a_R(\rho) \quad (61)$$

wird dieser in die Temperaturleitfähigkeit des idealen Gases $a_0(T)$ und in die Exzeß-Temperaturleitfähigkeit $\Delta a_R(\rho)$ zerlegt. Der Anteil des idealen Gases ist temperaturabhängig, während die Exzeß-Temperaturleitfähigkeit ausschließlich eine Funktion der Dichte ist. Eine andere Vorgehensweise verfolgt **Wegner** [55] bei der Beschreibung der Transportgrößen im Cross-Over Gebiet, indem er die Potenzgesetze mit Termen höherer Ordnung erweitert. Der prinzipielle Aufbau dieser erweiterten Potenzgesetze ist mit

$$a(\tau) = a_0 \cdot |\tau|^{\gamma-\psi} \cdot (1 + a_1 \cdot |\tau|^\Delta + a_2 \cdot |\tau|^{2\Delta} + \dots) \quad (62)$$

am Beispiel der Temperaturleitfähigkeit dargestellt. In Gleichung (62) ist Δ ein weiterer universeller kritischer Exponent dessen Wert bei $\Delta \approx 0,5$ liegt.

4.2 Konventionen

• ITS-90 Temperaturskala

Alle in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die ITS-90 Temperaturskala. Falls notwendig, wurden bei Datenvergleichen die Temperaturen anderer Autoren von der IPTS-68 in die ITS-90 Temperaturskala konvertiert. Für den in dieser Arbeit relevanten Temperaturbereich von 273 – 423 K kann die Abweichung der beiden Skalen als linear betrachtet werden. Dementsprechend können diese mit der Gleichung

$$T_{90}^{\circ} = 0,99975 \cdot T_{68}^{\circ} \quad (63)$$

ineinander umgerechnet werden. Bei der Konvertierung der Skalen mit Gleichung (63) werden die Temperaturen T° in Grad Celsius eingesetzt.

• Regressionsverfahren

Die Korrelation der Meßdaten erfolgt mit einem nichtlinearen Regressionsverfahren nach **Ahrendts** [56]. Abhängig von der Problemstellung wird in Anlehnung an das **Marquardt**-Verfahren [57] eine Minimierung der absoluten Fehlerquadratsumme S_{abs} nach Gleichung (64) oder der relativen Fehlerquadratsumme S_{rel} nach Gleichung (65) iterativ durchgeführt. Die relative Fehlerquadratsumme S_{rel} wird durch Gewichtung mit dem Faktor \hat{y}_i^2 berechnet. Weitere Gewichtungen der Meßwerte, z.B. mit der Meßgenauigkeit, werden nicht angesetzt:

$$S_{abs} = \sum_{i=1}^m [\hat{y}_i(x_i, \vec{k}) - y_i]^2 \quad (64)$$

$$S_{rel} = \sum_{i=1}^m \left[\frac{\hat{y}_i(x_i, \vec{k}) - y_i}{\hat{y}_i(x_i, \vec{k})} \right]^2 \quad (65)$$

In den Gleichungen stehen x_i , y_i für die zu korrelierenden m-Wertepaare und $\hat{y}_i(x_i, \vec{k})$ für die Funktionswerte der angepaßten Gleichung.

Der Koeffizientenvektor \vec{k} besteht aus n Elementen. Die Übereinstimmung der Meßwerte mit der angepaßten Korrelationsgleichung wird mittels absoluter Standardabweichung SD_{abs} bzw. relativer Standardabweichung SD_{rel} überprüft:

$$SD_{abs} = \sqrt{\frac{1}{m-n} \cdot \sum_{i=1}^m [\hat{y}_i(x_i, \vec{k}) - y_i]^2} \quad (66)$$

$$SD_{rel} = \sqrt{\frac{1}{m-n} \cdot \sum_{i=1}^m \left[\frac{\hat{y}_i(x_i, \vec{k}) - y_i}{\hat{y}_i(x_i, \vec{k})} \right]^2} \quad (67)$$

Der Sinn der Gewichtung soll am Beispiel der Gasphase von R134a verdeutlicht werden. Als Meßgröße wird die Temperaturleitfähigkeit betrachtet, die sich im untersuchten Zustandsbereich um mehrere Größenordnungen ändert. Zur Beschreibung der Temperaturleitfähigkeit wurde Modellfunktion (83) verwendet, deren Koeffizienten durch absolute (ungewichtete) und relative (gewichtete) Kurvenanpassung berechnet wurden. Die angepaßten Koeffizienten und deren Standardabweichungen sind in Tabelle 8 angegeben.

In Bezug auf die linke Ordinatenkalierung sind in Abb. 23 die Korrelationsfunktionen $f_{abs}(\tau)$ bzw. $f_{rel}(\tau)$ für beide Koeffizientenvektoren dargestellt. Die relativen Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von Gleichung (83) sind für beide Koeffizientensätze ebenfalls eingezeichnet und beziehen sich auf die rechte Ordinatenkalierung.

Tabelle 8: *Koeffizienten und Standardabweichungen der Regressionsverfahren am Beispiel der Gasphase von R134a*

Verfahren	$a_0 \cdot 10^7$ [m^2/s]	μ_0 [-]	μ_1 [-]	$SD_{abs} \cdot 10^{10}$ [m^2/s]	SD_{rel} [%]
absolut	3,739	0,726	-2,937	7,788	13,06
relativ	5,893	0,812	-1,710	12,805	2,66

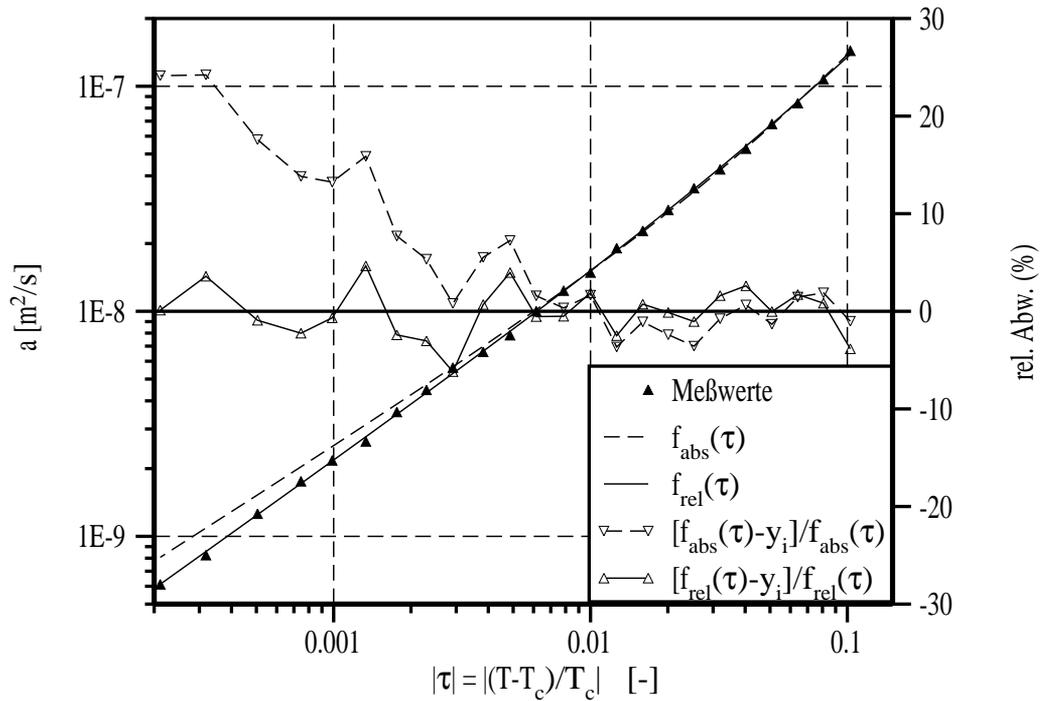


Abb. 23: Vergleich der Regressionsmodelle am Beispiel der Gasphase von R134a

Bei der absoluten Kurvenanpassung sind ab einer Temperatur von $|\tau| = |T - T_c|/T_c < 0,01$ in Abbildung 23 deutliche Abweichungen zwischen den Meßwerten und der Modellfunktion zu erkennen. Da die Temperaturleitfähigkeit in diesem Bereich sehr stark abfällt, werden diese bei der ungewichteten Kurvenanpassung nicht ausreichend berücksichtigt. Bei der Auswertung der gemessenen Temperaturleitfähigkeiten wurde in dieser Arbeit deshalb das gewichtete Regressionsverfahren nach Gleichung (65) verwendet. Für alle anderen Meßgrößen wurde bei der Anpassung der Korrelationsgleichungen das ungewichtete Regressionsverfahren nach Gleichung (64) eingesetzt.

• Reduzierte Größen

Die Beschreibung von Gleichgewichts- oder Transportgrößen erfolgt meist mit Korrelationsgleichungen, die auf reduzierten Zustands-

größen basieren, um diese einfach und universell zu gestalten. In der vorliegenden Arbeit werden für die Temperatur, den Druck und die Dichte reduzierte Größen verwendet, die gemäß den Gleichungen (68)-(72) mit den zugehörigen kritischen Parametern verknüpft sind.

- reduzierte Temperatur:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (68)$$

- reduzierte Temperaturdifferenz:

$$\tau = \frac{(T - T_c)}{T_c} = T_r - 1 \quad (69)$$

- reduzierter Druck:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (70)$$

- reduzierte Dichte:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (71)$$

- reduzierte Dichtedifferenz:

$$\sigma = \frac{(\rho - \rho_c)}{\rho_c} = \rho_r - 1 \quad (72)$$

Zusätzlich wird in den Zustandsgleichungen durch die Verwendung von reduzierten Größen ein wichtiges Problem der Stoffdatenbestimmung berücksichtigt. Wie im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert, ist bei der Messung von Stoffgrößen die Reinheit des Versuchsfluids von großer Bedeutung. Bereits geringe Verunreinigungen können beispielsweise die Werte der gemessenen kritischen Temperaturen und Drücke stark beeinflussen. Indem die Zustandsgrößen in reduzierter Form verwendet werden, sollen reinheitsbedingte stoffspezifische Unterschiede der Versuchsfluide aus den Gleichungen eliminiert werden. Sie können so durch die Wahl der kritischen Parameter berücksichtigt werden.

4.3 R134a-Referenzprobe (Round-Robin)

Das Kältemittel R134a wurde zu Beginn der Suche nach umweltverträglichen Kältemitteln von der IEA-Annex18-Kooperation als Referenzstoff ausgewählt. Dieser Umstand erklärt den im Vergleich zu anderen Kältemittel-Alternativen sehr umfangreichen Datenbestand von R134a. Zuverlässige Messungen der thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen mündeten in genaue Zustandsgleichungen wie der von **Tillner-Roth** [58], während bei den schwer zu messenden Transportgrößen noch ein großer Bedarf an Meßwerten besteht. Die wenigen in der Literatur publizierten Messungen der Transportgrößen weisen zudem große Diskrepanzen auf.

Die starke Streuung der Meßwerte wurde zunächst mit unterschiedlichen Reinheiten der eingesetzten Versuchssubstanzen erklärt. Ein Vergleich der kritischen Daten (p_c, T_c, ρ_c) verschiedener Autoren bestätigte diesen Verdacht. Wie in Kapitel 4.4 am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Kältemittel deutlich wird, weichen die kritischen Daten verschiedener Autoren zum Teil stark voneinander ab.

Zur Klärung der Frage nach dem Einfluß der Reinheit der Versuchssubstanz auf die gemessenen Transportgrößen wurde von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) folgendes Projekt initiiert: Es wurden mehrere Probezylinder mit R134a befüllt und an verschiedene Forschungsinstitutionen verschickt. Alle sogenannten Round-Robin-Proben stammten aus derselben Herstellungsladung der Firma ICI Chemicals & Polymers (Reinheit: 99,91 %; R134: 850 ppm; Wasser: 6 ppm). Im Laufe des Projekts wurde von den Teilnehmern die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit der Proben im Koexistenzgebiet mit verschiedenen Methoden vermessen.

Die Ergebnisse des Projekts sind im Artikel von **Wakeham** et al. [59] ausführlich dargelegt. Die wichtigsten Ergebnisse des Projekts sind, daß die gemessenen Transportgrößen der beteiligten Institutionen nur bedingt innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeiten übereinstimmen. Ferner wurde festgestellt, daß Abweichungen zwischen den gemessenen Transportgrößen besonders bei Institutionen mit un-

terschiedlichen Meßmethoden vorliegen.

Diese Ergebnisse entkräften die Vermutung, daß die breite Streuung der publizierten Transportgrößen ausschließlich mit den variierenden Fluidreinheiten zu erklären ist. Experimentelle Fehler bei der Durchführung der empfindlichen Messungen können als Hauptursache für die streuenden Meßergebnisse nicht ausgeschlossen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturleitfähigkeit der R134a-Musterprobe entlang beider Phasen des Koexistenzgebietes gemessen. Ziel der Messungen ist ein Vergleich der Meßwerte mit denen anderer Teilnehmer des Round-Robin-Projekts. Gleichzeitig soll die Reproduzierbarkeit der Versuchsanlage überprüft werden. Dazu werden die Meßwerte von **Kruppa** [28] herangezogen, die mit der selben Versuchsanlage gemessen wurden.

Da von den teilnehmenden Institutionen des Round-Robin Projekts die Wärmeleitfähigkeit der Probe gemessen wurde, muß diese nach Gleichung (73) mit der Fluidichte ρ und der isobaren Wärmekapazität c_p in die Temperaturleitfähigkeit umgerechnet werden:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad . \quad (73)$$

Da in der **NIST**-Datenbank [60] bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von R134a im Koexistenzgebiet die Ergebnisse des Round-Robin-Projekts verwendet werden, wird diese zum Vergleich der Meßdaten eingesetzt. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten erfolgt nach einer Korrelationsgleichung von **Krauss** [61], deren Koeffizientenvektor an die Round-Robin-Meßergebnisse angepaßt wurde. Die zur Umrechnung der Wärmeleitfähigkeit in die Temperaturleitfähigkeit benötigten Wärmekapazitäten und Dichten wurden ebenfalls dem Programm entnommen und basieren auf der Zustandsgleichung von **Tillner-Roth** [58].

In Abb. 24 sind die relativen Abweichungen zwischen den Meßwerten dieser Arbeit und der Korrelationsgleichung (83) dargestellt. Deren Koeffizienten wurden, wie im Kapitel 4.2 beschrieben, mittels gewichteter Regression an die Meßwerte angepaßt. Alle Meßdaten werden von der Korrelationsgleichung mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ erfaßt.

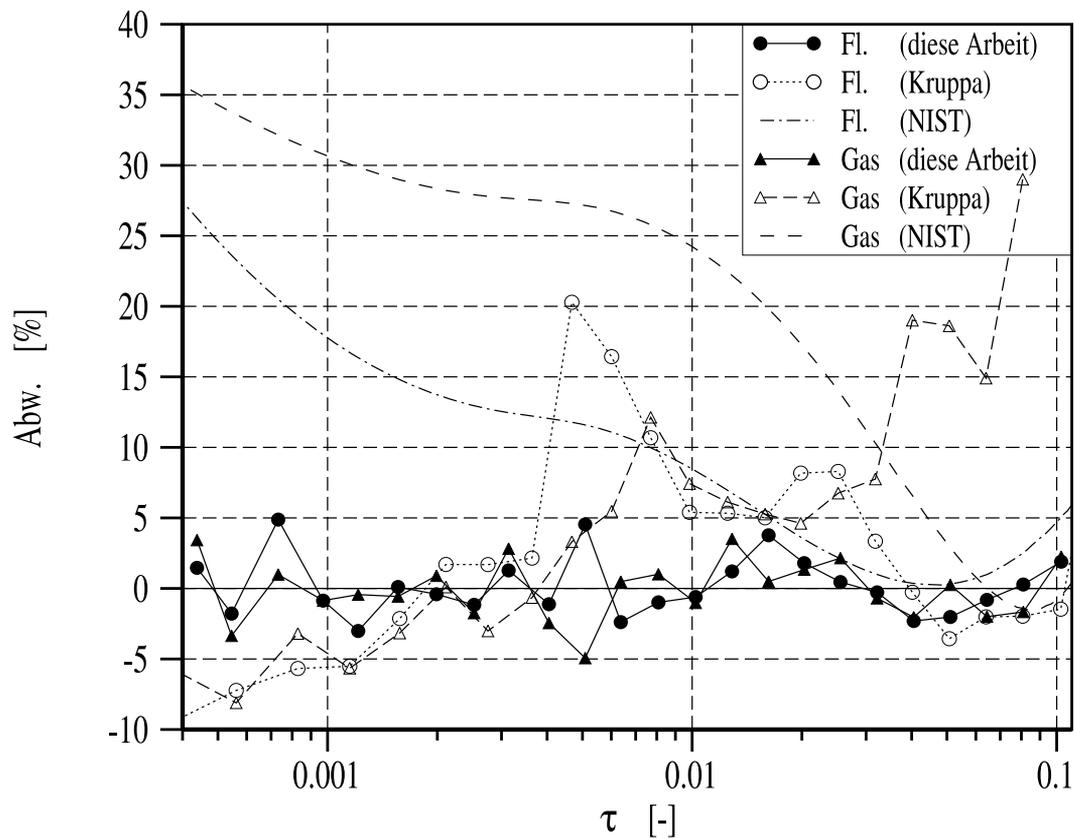


Abb. 24: Vergleich der Meßdaten des Koexistenzgebietes mit der angepaßten Korrelationsgleichung (83), den Messungen von **Kruppa** und den Ergebnissen des Round-Robin Projekts

Die relativen Abweichungen zwischen den Round-Robin-Ergebnissen und der angepaßten Korrelationsgleichung sind ebenfalls in Abb. 24 eingetragen. Im unteren Temperaturbereich ist für beide Phasen eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse von $\pm 5\%$ zu finden. Ab einer Temperatur von ca. 368 K ($\tau \approx 0,02$) weichen die Round-Robin-Ergebnisse der Flüssigphase um mehr als 5% nach oben ab, mit steigender Tendenz bei der Annäherung an den kritischen Punkt. Ein ähnliches Verhalten ist für die Gasphase zu finden; dort treten bereits ab einer Temperatur von ca. 358 K ($\tau \approx 0,04$) Abweichungen größer als 5% auf.

Der mit Annäherung an den kritischen Punkt zunehmende Einfluß der dynamischen Temperaturlausbreitung (siehe z.B. **Straub et**

al. [62]) sowie der Konvektion könnte hierfür die Ursache sein. Da die klassischen thermischen Meßverfahren auf Temperaturdifferenzen und Temperaturänderungen basieren, werden hier die Messungen im nahekritischen Gebiet verfälscht. Dies ist bei dem verwendeten optischen Verfahren der vorliegenden Arbeit nicht der Fall, da bei diesem das Versuchsfluid im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt.

Der Vergleich mit den Ergebnissen von Kruppa zeigt für beide Phasen von R134a gute Übereinstimmung der zwei Meßreihen; die Abweichungen liegen mit zwei Ausnahmen alle unter $\pm 10\%$. Im Temperaturbereich $0,004 \leq \tau \leq 0,007$ liegen die Messungen der Flüssigphase von Kruppa um 20 % über den Werten, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Bei der Gasphase weichen die Kruppa-Werte mit abnehmender Temperatur von $\tau \leq 0,04$ an zunehmend ab.

Ursache für diese Diskrepanz könnte die in dieser Arbeit vorgenommene Weiterentwicklung und Verbesserung der Meßanlage sein. Die in Kapitel 3.3 beschriebenen Modifikationen der Meßanlage verbessern in diesem Zustandsbereich die Präzision der Messungen erheblich. Bestätigt wird diese Annahme durch die in diesem Bereich gute Übereinstimmung der Meßwerte des Round-Robin-Projekts mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Meßergebnisse des Round-Robin-Projekts im unteren Temperaturbereich bestätigt wurden, während in diesem Zustandsbereich die Meßwerte der Gasphase von Kruppa deutlich abweichen. Im nahekritischen Bereich, in dem die verwendete Meßmethode sehr genaue Ergebnisse liefert, konnten die Ergebnisse von Kruppa eindeutig bestätigt werden. In diesem Bereich weichen die Ergebnisse anderer Round-Robin-Teilnehmer deutlich ab. Im gesamten untersuchten Zustandsbereich ist weder bei den Werten von Kruppa noch bei den Round-Robin-Ergebnissen ein systematisches Abweichen der Meßwerte festzustellen.

4.4 Kritische Parameter

Die Bestimmung des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur erfolgt nach dem in Kapitel 11 beschriebenen optischen Verfahren. Die gemessenen kritischen Parameter und die Ergebnisse anderer Autoren sind in den Tabellen 9-14 aufgelistet. Temperaturangaben anderer Autoren, die mit einem Stern (*) gekennzeichnet sind, wurden entsprechend der ITS-90 Temperaturskala konvertiert (siehe Kapitel 4.2). Temperaturangaben, bei denen eine Konvertierung aufgrund fehlender Skalenangaben unmöglich ist, sind mit einem Kreuz (+) gekennzeichnet.

Tabelle 9: Vergleich der kritischen Parameter von R32

$T_c [K]$	$p_c [kPa]$	$\rho_c \left[\frac{kg}{m^3} \right]$	Reinheit	Jahr	Autor
351,54 ± 0,2*	5830 ± 6	429,6 ± 1,2	99,95 % _{mot.}	1968	Malbrunot et al. [63]
351,56 ± 0,2	-	429,61	-	1991	R.R. Singh et al. [64]
351,26 ± 0,03	5778 ± 3	425 ± 5	99,998 % _{gew.}	1993	M. Fukushima [65]
351,26 ± 0,01	5785 ± 9	427 ± 5	99,98 % _{gew.}	1994	Y. Higashi [66]
351,54 ± 0,2	-	428,5 ± 1,0	99,9 %	1993	C. D. Holcomb [67]
351,36 ± 0,02	-	419 ± 7	99,9 % _{mot.}	1994	J.W. Schmidt et al. [68]
351,26 ± 0,01	5784	424 ± 1	99,998 % _{gew.}	1995	S. Kuwabara et al. [69]
351,23 ± 0,06	5783 ± 6	420 ± 8	99,9 % _{mot.}	1995	M. Nagel et al. [70]
351,23	5783	419,8	-	1996	Solvay GmbH [71]
351,26	5782	424	-	1998	NIST [60]
351,248 ± 0,01	5790 ± 10	-	99,9 % _{gew.}	1999	diese Arbeit (optisch)

Tabelle 10: Vergleich der kritischen Parameter von R125

$T_c [K]$	$p_c [kPa]$	$\rho_c \left[\frac{kg}{m^3} \right]$	Reinheit	Jahr	Autor
339,38 ± 0,5*	3519 ± 10	571,0 ± 5	-	1974	E.I. Du Pont & Co. [72]
339,17 ± 0,2*	3595 ± 10	571,3 ± 3	99,7 % _{gew.}	1992	L.C. Wilson et al. [73]
339,18 ± 0,03	3621 ± 3	562,0 ± 5	99,998 % _{gew.}	1992	M. Fukushima et al. [74]
339,40 ± 0,03	-	571,5 ± 5	99,90 % _{gew.}	1992	D. R. Defibaugh et al. [75]
339,17 ± 0,01	3620 ± 6	577,0 ± 5	99,99 % _{gew.}	1994	Y. Higashi [66]
339,33 ± 0,02	-	565,0 ± 9	99,975 % _{mot.}	1994	J. W. Schmidt et al. [68]
339,17 ± 0,01	-	568,0 ± 1	99,80 % _{gew.}	1995	S. Kuwabara et al. [69]
339,43 ± 0,06	3635 ± 6	567,7 ± 8	99,9 % _{mot.}	1995	M. Nagel et al. [70]
339,43	3635	567,9	-	1996	Solvay GmbH [71]
339,33	3629	571,3	-	1998	NIST [60]
339,132 ± 0,01	3630 ± 10	-	99,9 % _{gew.}	1999	diese Arbeit (optisch)

Tabelle 11: Vergleich der kritischen Parameter von R143a

$T_c [K]$	$p_c [kPa]$	$\rho_c \left[\frac{kg}{m^3} \right]$	Reinheit	Jahr	Autor
$346,25 \pm 0,5^+$	3760 ± 70	434 ± 10	-	1955	W. H. Mears [76]
$346,00 \pm 0,1$	3787 ± 150	455 ± 5	-	1991	Arnaud et al. [77]
$345,97 \pm 0,03$	3769 ± 5	429 ± 3	-	1993	M. Fukushima [78]
$346,18 \pm 0,05$	3780 ± 6	442 ± 4	-	1993	Wang et al. [79]
$345,88 \pm 0,01$	3765 ± 5	431 ± 3	99,995 % _{gew.}	1996	Y. Higashi et al. [80]
$346,04 \pm 0,02$	-	433 ± 7	99,9 % _{mol.}	1996	J. W. Schmidt et al. [81]
$345,75 \pm 0,06$	3765 ± 6	427 ± 9	99,9 % _{mol.}	1996	M. Nagel et al. [82]
346,00	3785	425,7	-	1996	Solvay GmbH [71]
346,04	3776	432,9	-	1998	NIST [60]
$345,875 \pm 0,01$	3775 ± 10	-	99,9 % _{gew.}	1999	diese Arbeit (optisch)

Tabelle 12: Vergleich der kritischen Parameter von R134a

$T_c [K]$	$p_c [kPa]$	$\rho_c \left[\frac{kg}{m^3} \right]$	Reinheit	Jahr	Autor
$374,09 \pm 0,02$	4030 ± 10	-	-	1993	Kruppa [28]
374,21	4056	515,5	-	1996	Solvay GmbH [71]
374,21	4059	511,9	-	1998	NIST [60]
$374,099 \pm 0,01$	4062 ± 10	-	99,9 % _{gew.}	1999	diese Arbeit (optisch)

Bei dem Kältemittel R32 weichen die kritischen Temperaturen der Autoren um bis zu 330 mK voneinander ab. Der kritische Wert dieser Arbeit liegt innerhalb dieser Bandbreite. Eine ähnlich große Streuung der kritischen Temperaturen ist für R125 mit $\Delta T = 260$ mK zu finden. Die kritische Temperatur dieser Arbeit liegt hier um ca. 40 mK unterhalb dieser Bandbreite.

Beim Kältemittel R143a ist die größte Diskrepanz zwischen den kritischen Temperaturen der verschiedenen Autoren vorhanden. Der maximale Unterschied zwischen den kritischen Temperaturen beträgt hier $\Delta T = 500$ mK. Der gemessene kritische Wert dieser Arbeit liegt innerhalb dieser Bandbreite.

Für die Gemische liegen lediglich Angaben von Solvay [71] und NIST [60] vor, deren Werte sich für R410A um 400 mK und für R507A um 60 mK unterscheiden. In beiden Fällen liegen die kritischen Parameter dieser Arbeit unterhalb der in der Literatur angegebenen Werte.

Tabelle 13: Vergleich der pseudo-kritischen Parameter von R410A

T_c [K]	p_c [kPa]	ρ_c $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	Reinheit	Jahr	Autor
344,92	4893	487,6	-	1996	Solvay GmbH [71]
343,32	4770	551,9	-	1998	NIST [60]
343,839 ± 0,01	4824 ± 10	-	99,9 % _{gew.}	1999	diese Arbeit (optisch)

Tabelle 14: Vergleich der pseudo-kritischen Parameter von R507A

T_c [K]	p_c [kPa]	ρ_c $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	Reinheit	Jahr	Autor
343,96	3717	494,3	-	1996	Solvay GmbH [71]
343,90	3715	492,5	-	1998	NIST [60]
343,873 ± 0,01	3706 ± 10	-	99,9 % _{gew.}	1999	diese Arbeit (optisch)

Die in dieser Arbeit gemessenen kritischen Drücke weisen eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur auf.

Der kritische Brechungsindex n_c wird durch die Auswertung der gemessenen Brechzahlen bestimmt, indem der sogenannte rektileare Durchmesser $((n' + n'')/2)$ aus den Brechzahlen beider koexistierender Phasen berechnet wird. Im untersuchten Temperaturbereich kann der mittlere Brechungsindex mit ausreichender Genauigkeit durch einen linearen Ansatz der Form

$$\left(\frac{n' + n''}{2}\right) = n_c + m_1 \cdot (T_c - T) \quad (74)$$

beschrieben werden. Indem Gleichung (74) an die Meßdaten der untersuchten Substanzen angepaßt wird, können die kritischen Brechzahlen mit Hilfe der optisch gemessenen kritischen Temperaturen bestimmt werden.

Eine weitere Auswertmöglichkeit, die diese Ergebnisse bestätigt, bietet Gleichung (76). Die Brechzahlen beider koexistierender Phasen können mit dieser Gleichung wiedergegeben werden, wobei sich die Koeffizientenvektoren \vec{c}' bzw. \vec{c}'' und die kritischen Exponenten β' bzw. β'' beider Phasen voneinander unterscheiden.

Aus den gemessenen Brechzahlen wird bei diesem Verfahren simultan die kritische Temperatur T_c und die kritische Brechzahl n_c durch

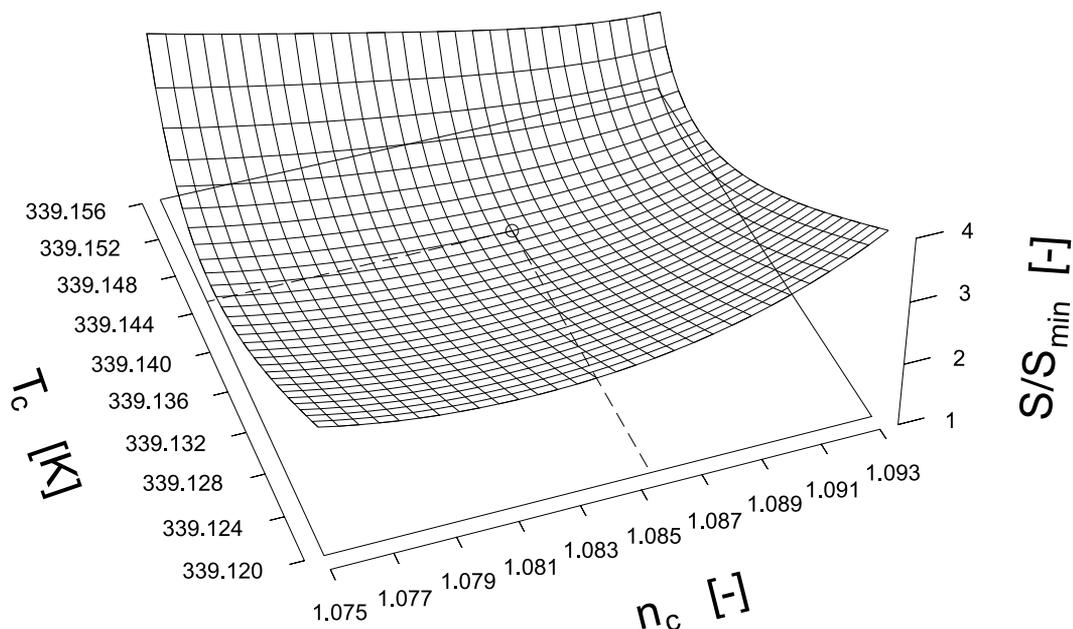


Abb. 25: *Iterative Bestimmung der kritischen Parameter n_c und T_c am Beispiel von R125. Die Fehlerquadratsummen wurden mit der minimalen Fehlerquadratsumme normiert*

Iteration bestimmt. Dazu werden die kritischen Parameter T_c und n_c vorgewählt und mittels Regression die optimalen Koeffizientenvektoren und Exponenten beider Phasen berechnet. Mit diesen Koeffizienten werden die absoluten Fehlerquadratsummen S' bzw. S'' berechnet. Mit dem Ziel, die Fehlerquadratsummen beider Phasen zu minimieren, werden die kritische Temperatur T_c und der kritische Brechungsindex n_c schrittweise variiert. In Abb. 25 sind die Fehlerquadratsummen $S = S' + S''$ in normierter Form als Funktion der kritischen Temperatur und der kritischen Brechzahl am Beispiel von R125 aufgetragen. Die mittels Iteration bestimmten kritischen Daten aller untersuchten Substanzen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Bei allen untersuchten Substanzen stimmen die iterativ berechneten kritischen Temperaturen sehr gut mit den optisch gemessenen Werten überein, wobei alle iterativ bestimmten Werte die optisch gemessenen kritischen Temperaturen übersteigen. Die größte Abweichung der beiden Werte tritt für R143a auf; hier beträgt die Differenz

Tabelle 15: Zusammenstellung der kritischen Daten

Substanz	T_c [K]	T_c^* [K]	p_c [MPa]	n_c^* [-]	ρ_c [$\frac{kg}{m^3}$]	LL_c [$\frac{cm^3}{mol}$]	M [$\frac{g}{mol}$]
R32	351,248	351,260	5,790	1,0834	425 ⁽¹⁾	6,701	52,02
R125	339,132	339,145	3,630	1,0855	569 ⁽¹⁾	11,825	120,02
R134a	374,099	374,106	4,062	1,0896	512 ⁽²⁾	11,706	102,03
R143a	345,875	345,893	3,775	1,0895	436 ⁽¹⁾	11,314	84,04
R410A	343,839	343,841	4,824	1,0854	488 ⁽³⁾	8,342	72,59
R507A	343,873	343,879	3,706	1,0881	494 ⁽³⁾	11,556	98,86

(1) Mittelwert aller angegebenen Autoren

(2) **Basu** [83]; (3) **Solvay** [71]

* iterativ bestimmt

beider Temperaturen $\Delta T = 18 \text{ mK}$. In Tabelle 15 sind die kritischen Daten aller untersuchten Substanzen zusammengefaßt.

4.5 Dampfdruck

Die Dampfdruckkurven der untersuchten Kältemittel sind als Funktion der Temperatur in Abb. 26 dargestellt. Zur funktionellen Beschreibung des Dampfdrucks wird für alle Substanzen eine empirische Dampfdruckgleichung nach **Outcalt** et al. [84] der Form:

$$\ln(p_r(\tau)) = \frac{b_1 \cdot |\tau| + b_2 \cdot |\tau|^{1,5} + b_3 \cdot |\tau|^2 + b_4 \cdot |\tau|^4 + b_5 \cdot |\tau|^{6,5}}{1 - |\tau|} \quad (75)$$

verwendet. Der reduzierte Dampfdruck $p_r = p/p_c$ kann mit Gleichung (75) aus der reduzierten Temperaturdifferenz τ berechnet werden. Die Koeffizienten der angepaßten Gleichung und die berechneten Standardabweichungen sind in Tabelle 16 für alle Stoffe aufgelistet. Die relativen Abweichungen zwischen den gemessenen Dampfdruckkurven und den angepaßten Dampfdruckgleichungen sind in Abb. 27 über der reduzierten Temperaturdifferenz aufgetragen. Die reduzierte Temperaturdifferenz ist im logarithmischen Maßstab dargestellt.

Tabelle 16: Koeffizienten und Standardabweichungen der Gleichung (75), die an die gemessenen Dampfdrücke angepasst wurde

Subst.	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	SD_{abs}	SD_{rel}
	[–]	[–]	[–]	[–]	[–]	[$\cdot 10^{-3}$]	[%]
R32	–7,253	0,713	0,384	–0,514	–1,025	4,358	0,09
R125	–7,617	2,778	–3,171	0,274	1,583	4,369	0,14
R134a	–7,680	2,210	–1,977	–0,182	–3,541	5,168	0,15
R143a	–7,303	1,739	–1,475	0,402	1,888	5,181	0,16
R410A	–7,717	3,403	–3,979	0,577	1,654	8,722	0,19
R507A	–7,324	1,333	–0,461	–1,298	–2,534	6,086	0,17

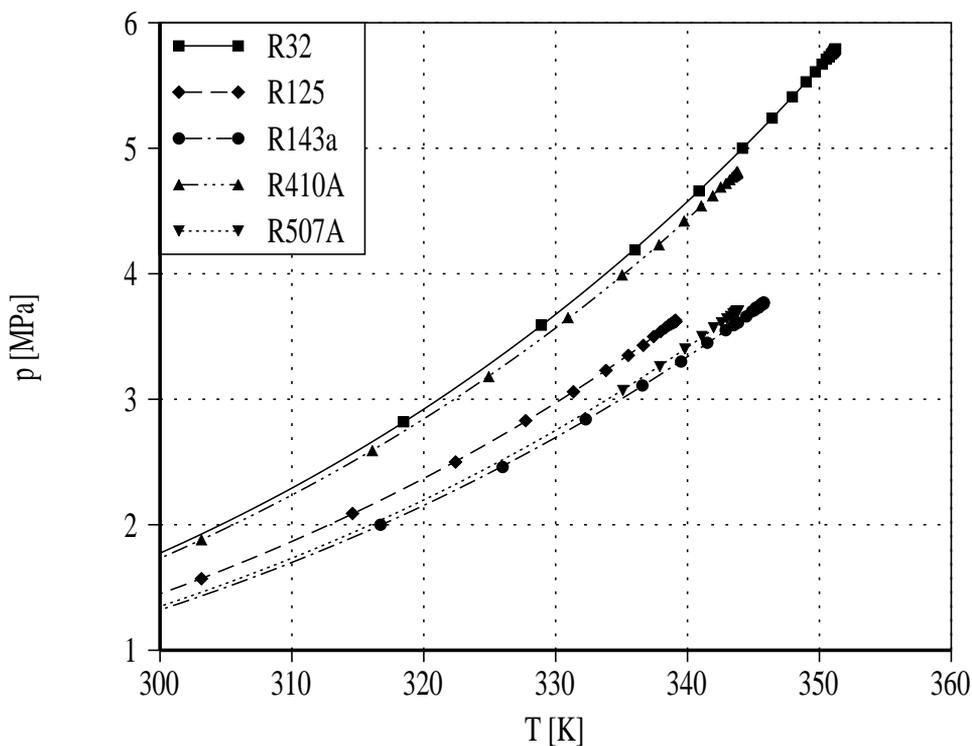


Abb. 26: Darstellung der gemessenen Dampfdrücke der untersuchten Kältemittel

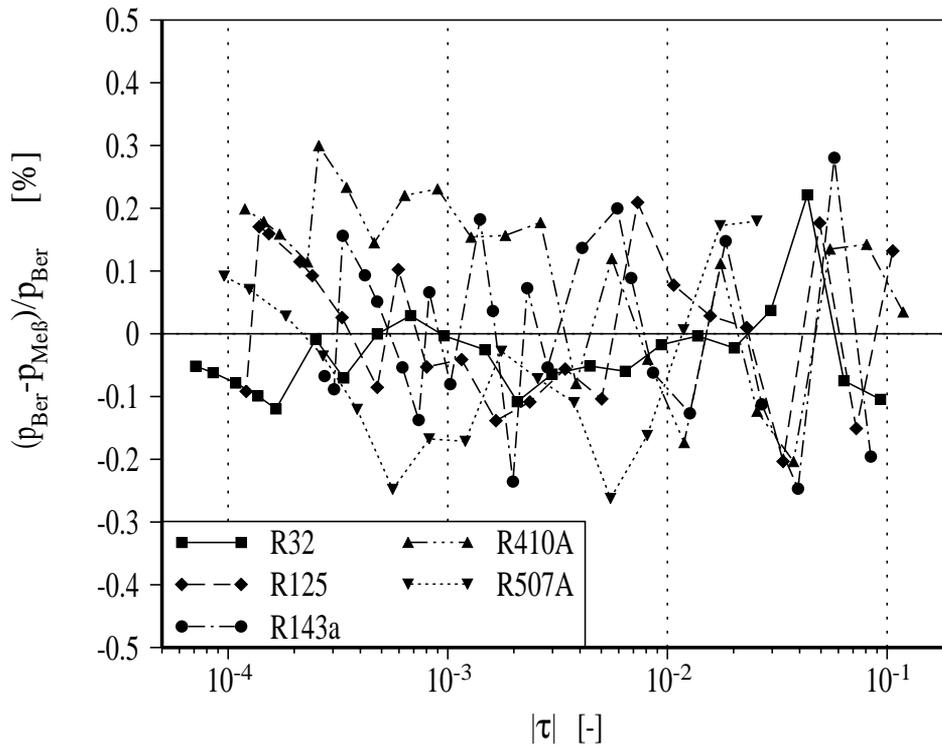
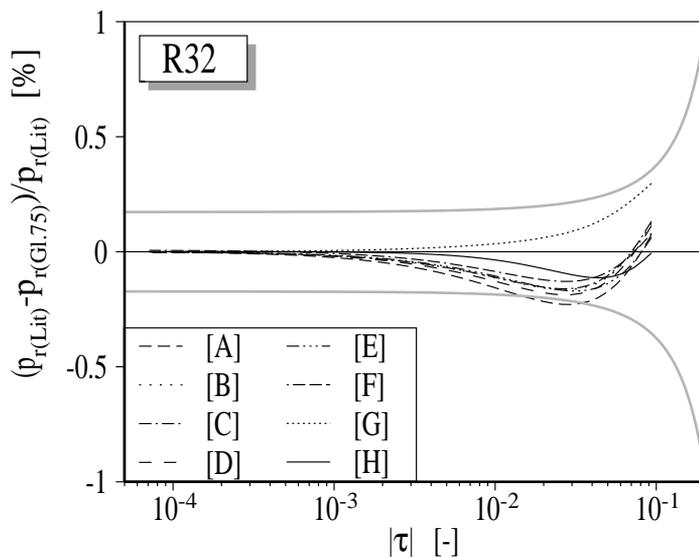


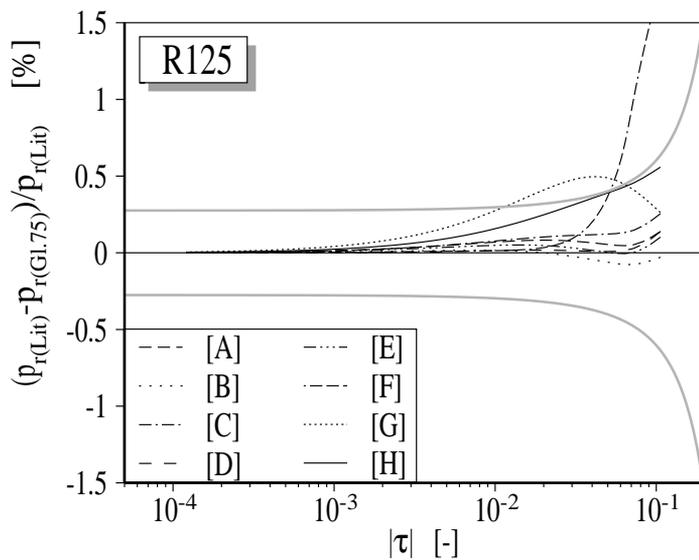
Abb. 27: Relative Abweichungen zwischen den gemessenen Dampfdrücken und der angepassten Korrelationsgleichung (75)

Die maximale Abweichung zwischen den gemessenen Dampfdrücken und den angepassten Ausgleichskurven beträgt für alle Substanzen $\pm 0,3\%$ und liegt im Bereich der Meßunsicherheit der Druckmessung. Ein Vergleich der angepassten Gleichung (75) mit den Dampfdruckkurven anderer Autoren ist in Abb. 28 für die Reinstoffe gezeigt. Da sich die kritischen Drücke der Autoren voneinander unterscheiden (Kapitel 4.4), wird der Datenvergleich anhand des reduzierten Drucks $\rho_r = \rho / \rho_c$ durchgeführt. Viele der angegebenen Autoren verwenden zur Beschreibung ihrer Meßdaten Dampfdruckgleichungen in ähnlicher Form, wie sie mit Gleichung (75) in dieser Arbeit verwendet wurde. Im Diagramm sind die relativen Abweichungen zwischen den Dampfdruckkurven aus der Literatur und der in dieser Arbeit verwendeten Dampfdruckgleichung in Abhängigkeit von der reduzierten Temperaturdifferenz dargestellt. Die reduzierte Temperaturdifferenz

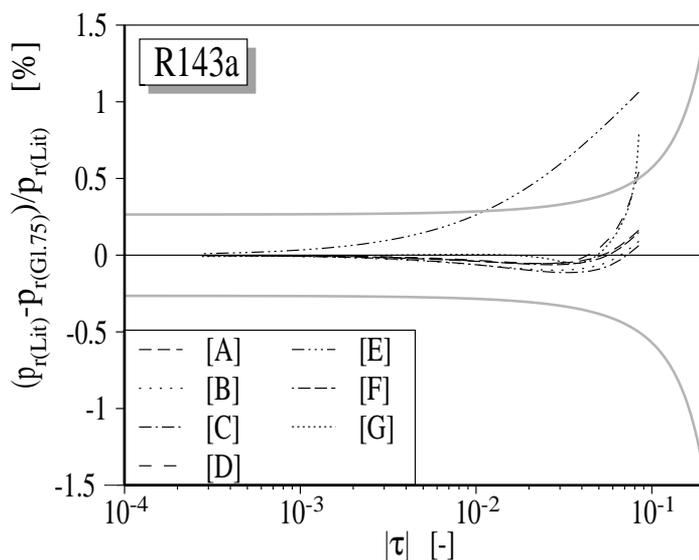


Dampfdruckgleichungen aus der Literatur:

- [A] : S.L. Outcalt et al. [84]
 [B] : L.A. Weber et al. [85]
 [C] : D.R. Defibaugh et al. [86]
 [D] : J.V. Widiatmo et al. [87]
 [E] : H. Sato et al. [88]
 [F] : L.A. Weber et al. [89]
 [G] : M.S. Zhu et al. [90]
 [H] : H.W. Xiang et al. [91]



- [A] : S.L. Outcalt et al. [84]
 [B] : J.V. Widiatmo et al. [87]
 [C] : O.B. Tsvetkov et al. [92]
 [D] : C. Piao et al. [93]
 [E] : K. Oguchi et al. [94]
 [F] : H. Sato et al. [95]
 [G] : T. Takagi [96]
 [H] : D.R. Defibaugh [75]



- [A] : S.L. Outcalt et al. [97]
 [B] : M. Nagel et al. [82]
 [C] : F. Polonara et al. [98]
 [D] : H. Zhang et al. [99]
 [E] : J.V. Widiatmo et al. [87]
 [F] : L.A. Weber et al. [100]
 [G] : Y. Higashi et al. [80]

Abb. 28: Vergleich der angepaßten Gleichung (75) mit Dampfdruckgleichungen aus der Literatur. Die Meßgenauigkeit des Drucksensors ist als graue Linie dargestellt

ist erneut im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Meßunsicherheit der eigenen Druckmessung ist in Form von gestrichelten Linien in den Diagrammen eingezeichnet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigen die angepaßten Dampfdruckkurven dieser Arbeit sehr gute Übereinstimmung mit denen der anderen Autoren.

4.6 Brechungsindex

Alle Brechzahlen dieser Arbeit beziehen sich auf die Wellenlänge $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ des verwendeten Laserlichts. Für die untersuchten Substanzen sind in Abb. 29 die gemessenen Brechzahlen der Gas- und Flüssigphase des Koexistenzgebietes über der Temperatur dargestellt.

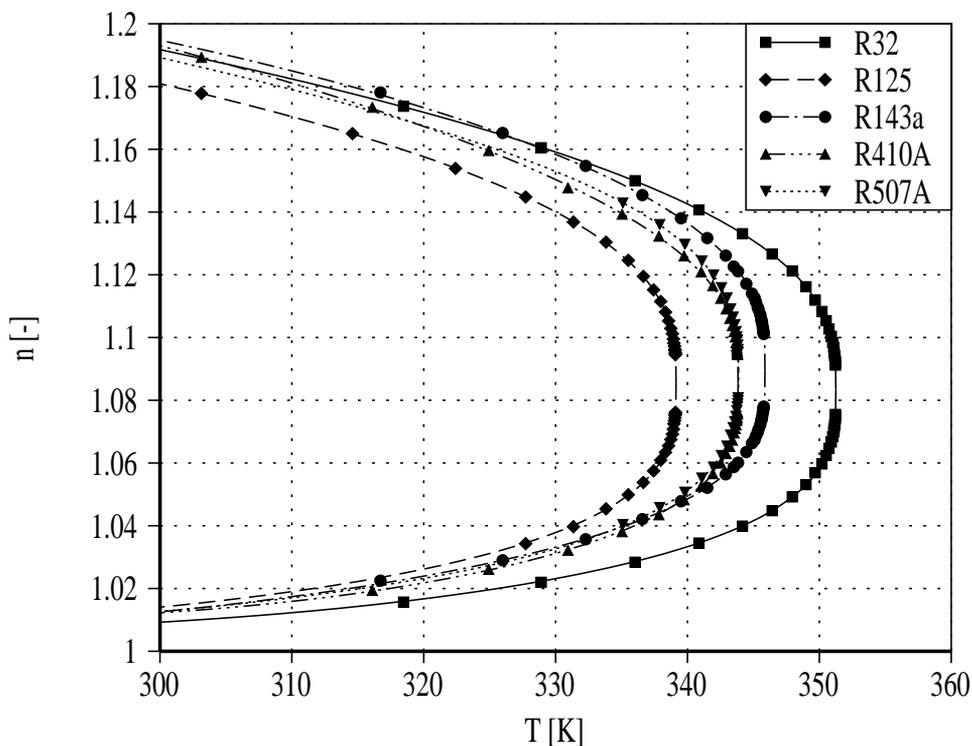


Abb. 29: Darstellung der gemessenen Brechzahlen beider koexistierender Phasen der untersuchten Kältemittel

Mit einer empirischen Gleichung nach **Reile** [53] können die Brech-

Tabelle 17: *Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (76), die an die Brechzahlen beider koexistierender Phasen angepaßt wurde*

Substanz		c_1	c_2	β	c_3	SD_{abs}	SD_{rel}
		$[\cdot 10^{-4}]$	$[\cdot 10^{-2}]$	$[\cdot 10^{-1}]$	$[\cdot 10^{-6}]$	$[\cdot 10^{-4}]$	$[\%]$
R32	n'	2,912	2,418	3,465	-0,450	1,702	0,02
	n''	1,085	-2,345	3,251	1,763	2,291	0,02
R125	n'	1,980	2,425	3,514	-0,228	2,298	0,02
	n''	1,221	-2,382	3,250	1,448	3,160	0,03
R134a	n'	1,146	2,411	3,639	0,440	2,413	0,02
	n''	2,702	-2,315	3,514	0,241	2,736	0,03
R143a	n'	4,655	2,424	3,404	-2,509	3,000	0,03
	n''	-1,123	-2,319	3,132	2,413	2,675	0,03
R410A	n'	7,059	2,384	3,220	-2,008	3,296	0,03
	n''	-1,056	-2,341	3,153	4,483	2,803	0,03
R507A	n'	-0,557	2,513	3,621	2,477	2,734	0,02
	n''	3,155	-2,351	3,558	0,518	2,972	0,03

zahlen beider gesättigter Phasen als Funktion der Sättigungstemperatur mit

$$\left. \begin{array}{l} n'(T) \\ n''(T) \end{array} \right\} = n_c^* + c_1 \cdot (T_c^* - T) + c_2 \cdot (T_c^* - T)^\beta + c_3 \cdot (T_c^* - T)^2 \quad (76)$$

berechnet werden. Für die Flüssig- und die Gasphase sind in Tabelle 17 die angepaßten Koeffizientenvektoren \vec{c}' bzw. \vec{c}'' und die kritischen Exponenten β' bzw. β'' zusammen mit den berechneten Standardabweichungen aufgelistet.

Die relativen Abweichungen zwischen den Meßwerten und den angepaßten Modellgleichungen sind in Abb. 30 über der reduzierten Temperatur τ dargestellt. Die Meßwerte werden von der Korrelati-

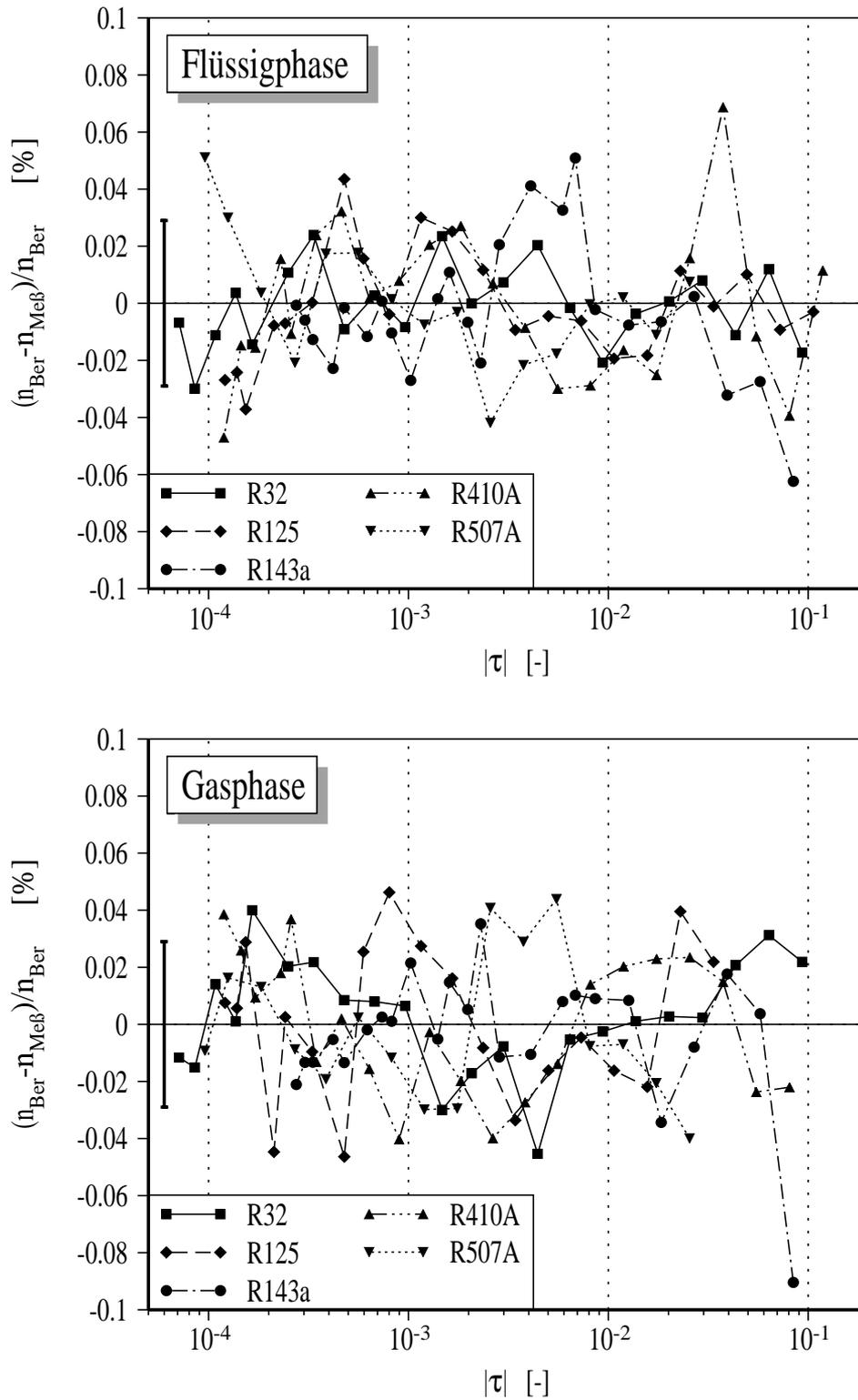


Abb. 30: Relative Abweichungen zwischen den gemessenen Brechzahlen und der angepassten Korrelationsgleichung (76), dargestellt für die Flüssigphase (oben) und die Gasphase (unten). Die eingezeichneten Fehlerbalken deuten die Genauigkeit der Meßmethode an

ongleichung gut wiedergegeben und liegen mit wenigen Ausnahmen im Bereich der Meßungenauigkeit der Refraktometeranordnung. Die Meßungenauigkeit ist in Form von Fehlerbalken in den Diagrammen eingezeichnet.

4.7 Dichte

Die Dichte ρ der Versuchssubstanzen wird mit der **Lorenz-Lorentz-Gleichung** [34], [33]

$$\rho = \frac{M}{LL} \cdot \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \quad (77)$$

aus der Brechzahl n , der Molmasse M und der Refraktionskonstanten LL berechnet. Die Refraktionskonstante wird im gesamten untersuchten Zustandsgebiet als konstant vorausgesetzt. Die Gültigkeit dieser Annahme wird in der Literatur von **Rathjen** [31] und **Hädrich** [101] ausführlich behandelt. Die Refraktionskonstanten der untersuchten Substanzen sind zusammen mit den kritischen Parametern in Tabelle 15 aufgelistet. Die Konstanten wurden mit Gleichung (77) aus den kritischen Daten der Versuchssubstanzen berechnet. Die Werte der kritischen Dichten sind der Literatur entnommen. In Abb. 31 sind die gemessenen Dichten der Gas- und Flüssigphase des Koexistenzgebietes über der Temperatur dargestellt. Die Abhängigkeit der Fluidichten von der Temperatur kann für beide Phasen des Koexistenzgebietes mit folgender Korrelationsgleichung von **Kuwabara et al.** [69] beschrieben werden:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma'(T) \\ \sigma''(T) \end{array} \right\} = d_1 \cdot |\tau|^{(1-\alpha)} + d_2 \cdot |\tau| + d_3 \cdot |\tau|^{(1-\alpha+\Delta)} \pm (d_4 \cdot |\tau|^{\beta^*} + d_5 \cdot |\tau|^{(\beta^*+\Delta)}) \quad (78)$$

Die reduzierte Dichtedifferenz $\sigma = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ wird in dieser Gleichung aus der reduzierten Temperaturdifferenz $\tau = (T - T_c)/T_c$ berechnet. Ähnlich dem rektilinearen Durchmesser der Brechzahlen entsprechen die ersten drei Terme in Gleichung (78) dem Mittelwert der Dichten beider koexistierender Phasen. In Form der beiden hinteren

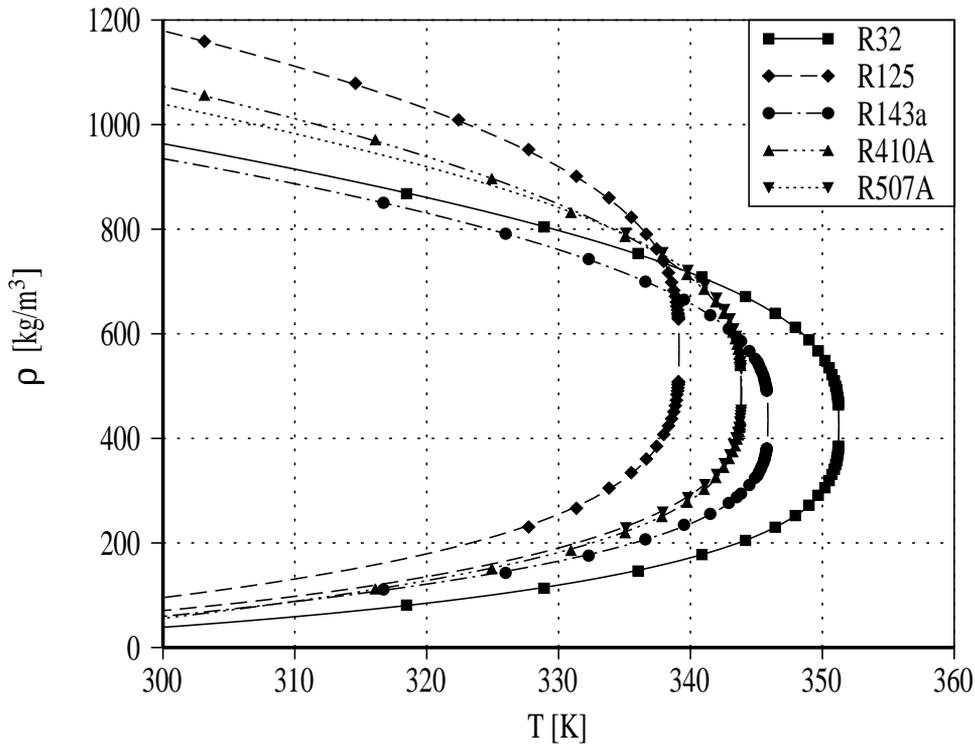


Abb. 31: Darstellung der gemessenen Dichten beider koexistierenden Phasen

Terme wird bei der Dichteberechnung der Flüssigphase ein Differenzterm zum Mittelwert addiert, während dieser bei der Gasphase abgezogen wird.

Die Exponenten α und β^* der Korrelationsgleichung sind mit den kritischen Exponenten der Potenzgesetze aus Kapitel 4.1 identisch. In Anlehnung an die Korrekturterme von **Wegner** [55] wird der Exponent Δ in die Gleichung eingeführt. Die Exponenten werden nach dem Vorschlag von **Sengers et. al** [102] auf die Werte

$$\alpha = 0,1085; \quad \beta^* = 0,325; \quad \Delta = 0,50 \quad (79)$$

festgelegt. Die Koeffizienten der angepaßten Korrelationsgleichungen sind zusammen mit den daraus berechneten Standardabweichungen in Tabelle 18 aufgelistet. Die relativen Abweichungen zwischen den Meßwerten und den angepaßten Gleichungen (78) sind in Abb. 32 in

Abhängigkeit von der reduzierten Temperaturdifferenz dargestellt. Bei den Flüssigphasen der Substanzen liegen die Abweichungen im Bereich $\pm 1\%$, während die Meßwerte der Gasphasen durch die Korrelationsgleichung mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ wiedergegeben werden.

Die Abhängigkeit der Dichte von der reduzierten Temperaturdifferenz geben **Outcalt** und **McLinden** [84] mit zwei getrennten Gleichungen für die Gas- und Flüssigphase an. Da beide Gleichungen (80) und (81) aus jeweils sechs Koeffizienten bestehen, können die gemessenen Fluidichten mit diesem Gleichungssatz sehr genau wiedergegeben werden:

$$\rho_L = \rho_c [1 + e_1\tau^{\beta^*} + e_2\tau^{(2/3)} + e_3\tau + e_4\tau^{(4/3)} + e_5\tau^2 + e_6\tau^3] \quad (80)$$

$$\rho_V = \frac{p(\tau)}{RT} \left[\left[\left[1 + \frac{f_1\tau^{\beta^*} + f_2\tau^{2\beta^*} + f_3\tau + f_4\tau^2 + f_5\tau^4}{1 + f_6\tau} \right] \cdot \frac{p(\tau)(Z_c - 1)}{p_c T_r^8} \right] + 1 \right]^{-1} \quad (81)$$

Für den Exponenten β^* geben die Autoren den Wert $\beta^* = 0,355$ an. Die kritischen Dichten können Tabelle 15 entnommen werden und der zugehörige Dampfdruck $p(\tau)$ wird gemäß Gleichung (75) berechnet. Die universelle molare Gaskonstante $R = 8,314471 \text{ J/mol K}$ und der kritische Realgasfaktor $Z_c = p_c/(\rho_c RT_c)$ gehen ebenfalls in die Dichteberechnung mit ein. Die Koeffizienten und Standardabweichungen der angepaßten Gleichungen sind in der Tabelle 19 aufgelistet.

Für die Reinstoffe R32, R125 und R143a ist in Abb. 33 ein Vergleich der gemessenen Dichten mit berechneten Werten aus der Literatur für beide Phasen des Koexistenzgebietes dargestellt. Um mit den Gleichungen einen großen Temperaturbereich abdecken zu können, erweitern viele Autoren ihren Datenbestand, indem sie diesen mit Fremddaten ergänzen. In einigen Temperaturbereichen können somit die Gleichungen verschiedener Autoren auf identischen Meßdaten basieren. Wie beim Dampfdruck werden auch die Dichten in reduzierter Form ($\rho_r = \rho/\rho_c$) miteinander verglichen.

Tabelle 18: *Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (78), die an die gemessenen Dichten bei der koexistierenden Phasen angepaßt wurde*

Substanz		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	SD_{abs}	SD_{rel}
		[–]	[–]	[–]	[–]	[–]	[kg/m ³]	[%]
R32	ρ'	1,523	–1,073	0,889	1,895	0,360	1,756	0,34
	ρ''						2,520	0,84
R125	ρ'	0,433	0,562	–0,173	1,861	0,174	3,296	0,47
	ρ''						3,205	0,82
R134a	ρ'	2,606	–2,946	1,643	1,823	0,257	4,809	0,74
	ρ''						4,861	1,80
R143a	ρ'	0,421	1,200	–1,468	1,751	0,507	1,433	0,26
	ρ''						1,855	0,81
R410A	ρ'	–2,258	5,525	–3,283	1,816	0,621	2,324	0,35
	ρ''						2,433	0,76
R507A	ρ'	5,703	–8,445	5,094	1,814	0,277	3,716	0,64
	ρ''						4,675	1,19

Bei der Flüssigphase von R32 liegen im nahekritischen Bereich die berechneten Dichten aller Autoren unterhalb der Meßwerte dieser Arbeit. Ab einer Temperatur von $\tau < 2 \cdot 10^{-4}$ weichen die Literaturwerte um etwa 1% nach unten ab. Im übrigen untersuchten Zustandsbereich streuen die Flüssigkeitsdichten der Autoren um die gemessenen Dichten der vorliegenden Untersuchung und bestätigen diese. Bei den Dichten der Gasphase von R32 treten größere Abweichungen auf. Mit wenigen Ausnahmen liegen die Werte beider Autoren um bis zu +4% oberhalb der Dichten dieser Arbeit. Im Temperaturbereich $3 \cdot 10^{-3} < \tau < 5 \cdot 10^{-2}$ stimmen die Dichten innerhalb der Meßungenauigkeit miteinander überein.

Wie bei den Dichten der Flüssigphase von R32 weichen auch bei R125 die Literaturwerte in der Nähe des kritischen Punktes um etwa –2% von den Dichten dieser Arbeit ab. Im übrigen Temperaturbereich

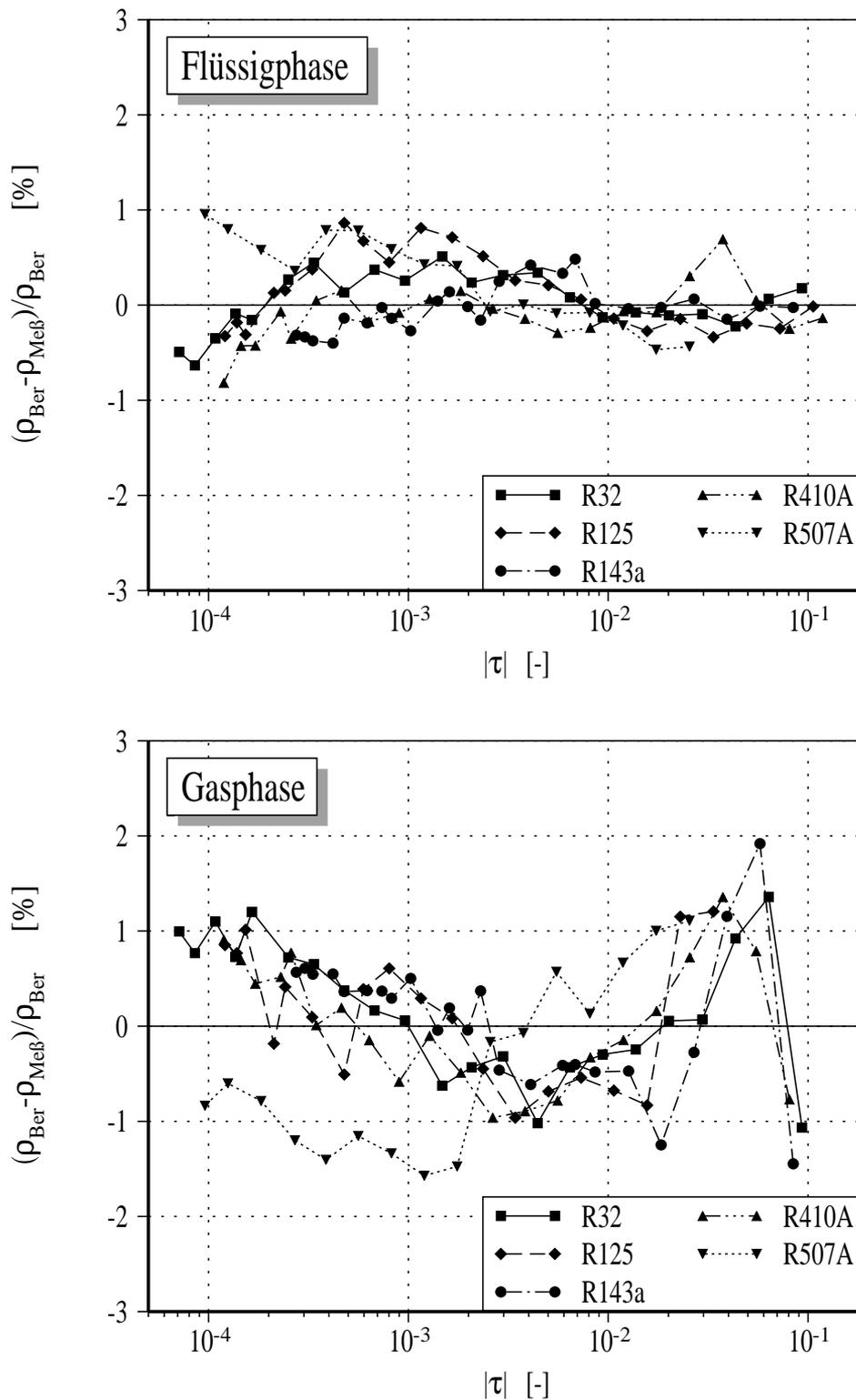
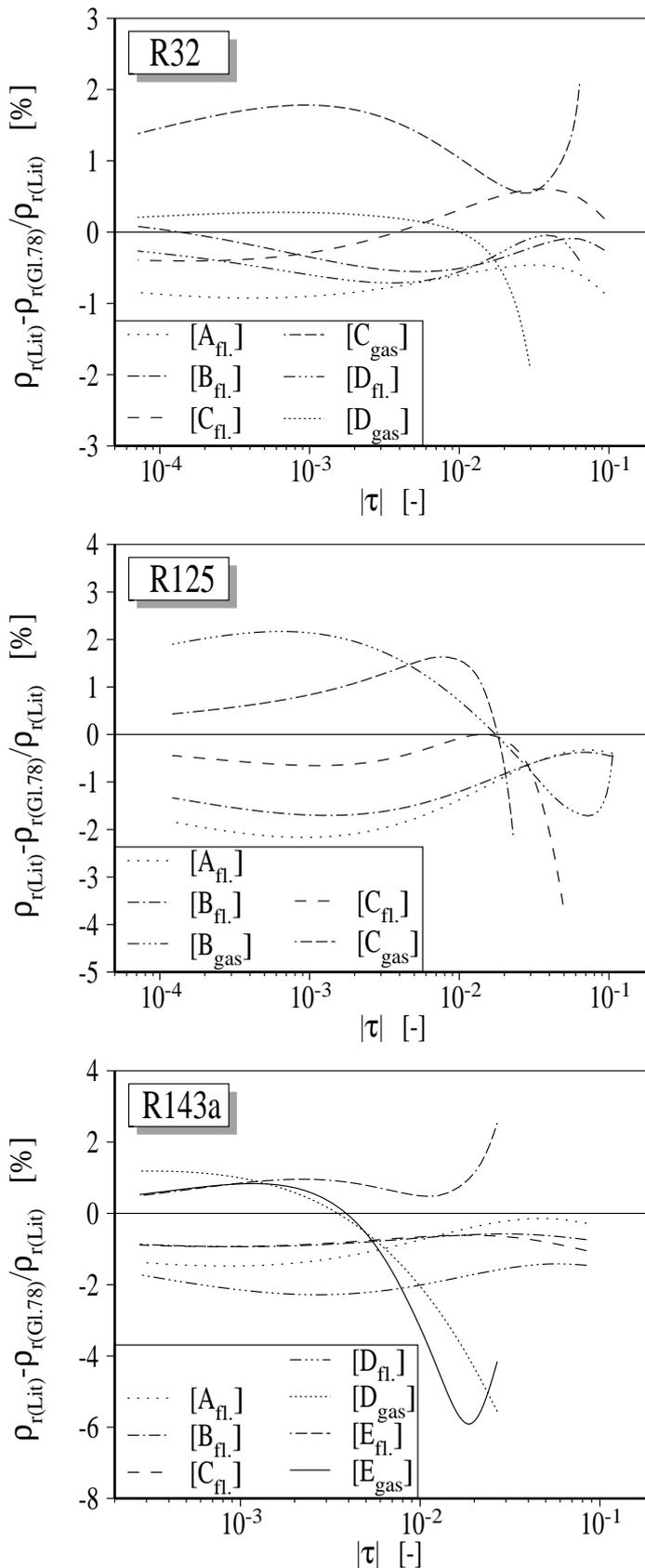


Abb. 32: Relative Abweichungen zwischen den über die Brechzahlen bestimmten Dichten und der angepaßten Korrelationsgleichung (78), dargestellt für die Flüssigphase (oben) und die Gasphase (unten)



**Gleichungen aus
der Literatur:**

- [A] : J.V. Widiatmo et al. [87]
 [B] : D.R. Defibaugh et al. [86]
 [C] : S.L. Outcalt et al. [84]
 [D] : S. Kuwabara et al. [69]

- [A] : D.R. Defibaugh [75]
 [B] : S.L. Outcalt et al. [84]
 [C] : S. Kuwabara et al. [69]

- [A] : D.R. Defibaugh [103]
 [B] : C. Yokoyama et al. [104]
 [C] : J.V. Widiatmo et al. [87]
 [D] : S.L. Outcalt et al. [97]
 [E] : Y. Higashi et al. [80]

Abb. 33: Vergleich der angepassten Gleichung (78) mit Korrelationsgleichung aus der Literatur.

Tabelle 19: *Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichungen (80) und (81), die an die gemessenen Dichten beider Phasen des Koexistenzgebietes angepaßt wurden*

Koeffizient	Substanz					
	R32	R125	R134a	R143a	R410A	R507A
e_1 [-]	2,916	2,974	1,808	2,124	1,571	2,797
e_2 [-]	-8,535	-12,184	5,959	-1,654	3,545	-6,644
e_3 [$\cdot 10^1$]	4,410	7,501	-3,020	1,402	-0,825	3,899
e_4 [$\cdot 10^1$]	-8,300	-16,874	5,692	-2,591	0,111	-8,954
e_5 [$\cdot 10^2$]	1,249	3,413	-0,774	0,204	0,605	1,790
e_6 [$\cdot 10^2$]	-1,900	-7,533	0,967	0,179	-2,537	-3,358
SD_{abs} [$\frac{kg}{m^3}$]	1,270	1,692	1,272	1,951	1,471	1,210
SD_{rel} [%]	0,24	0,24	0,17	0,28	0,24	0,19
f_1 [-]	-1,150	-1,123	-0,174	-0,657	-1,558	-0,557
f_2 [-]	7,164	2,590	-14,796	-1,288	12,729	-4,484
f_3 [$\cdot 10^1$]	-3,856	-1,219	6,414	-1,729	-5,597	1,145
f_4 [$\cdot 10^2$]	-3,429	-0,254	4,792	-4,285	-2,998	0,579
f_5 [$\cdot 10^3$]	6,502	0,829	-3,425	3,144	5,455	-0,331
f_6 [$\cdot 10^1$]	8,555	1,229	-14,746	9,699	9,334	-1,935
SD_{abs} [$\frac{kg}{m^3}$]	1,021	1,953	2,062	1,950	1,290	1,541
SD_{rel} [%]	1,08	0,45	1,58	1,11	0,39	0,40

bestätigen die Werte von **Defibaugh** [75] die gemessenen Dichten der Flüssigphase, während die Dichten der beiden anderen Autoren um etwa 1% darunter liegen. Die Dichten aller drei Autoren zeigen ab einer Temperatur von $\tau > 2 \cdot 10^{-2}$ einen ähnlichen Verlauf und stimmen sehr gut überein. Bei der Gasphase von R125 liegen die Dichten der Autoren im hohen Temperaturbereich ab $\tau > 3 \cdot 10^{-3}$ oberhalb der Dichten dieser Arbeit. Die Daten von **Outcalt** [84] zeigen eine Abweichung von bis zu +3%, während die Werte von **Kuwabara** [69] die Meßwerte dieser Arbeit um etwa 1% übersteigen.

Bei den Dichten der Flüssigphase treten für R143a die größten Streuungen zwischen den verschiedenen Autoren auf. Während die Werte

von **Higashi** [80] um bis zu +2% nach oben abweichen, liegen die Dichten von **Widiatmo** [87] im gesamten untersuchten Zustandsbereich bis zu -3% unterhalb der Meßwerte dieser Arbeit. Die Werte von **Yokoyama** [104] und **Defibaugh** [103] stimmen ab einer Temperatur von $\tau > 1 \cdot 10^{-2}$ mit den Messungen dieser Arbeit überein, während sie im unteren Temperaturbereich nach unten um bis zu -2% abweichen. Bei den Dichten der Gasphase weichen die angegebenen Autoren ab einer Temperatur von $\tau > 1 \cdot 10^{-2}$ um bis zu +2% von den gemessenen Dichten der vorliegenden Arbeit ab. Unterhalb dieser Temperatur liegen die Abweichungen der Dichten für beide Autoren im negativen Bereich.

Für alle drei Reinstoffe gilt, daß die relativen Abweichungen zwischen den berechneten Dichten der verschiedenen Autoren und den Meßwerten dieser Arbeit bei der Flüssigphase im Bereich von $\pm 2\%$ und bei der Gasphase bei $\pm 5\%$ liegen.

4.8 Temperaturleitfähigkeit

In Kapitel 4.1 wurde das singuläre Verhalten von Stoffgrößen am kritischen Punkt ausführlich diskutiert. Die vorgestellten theoretischen Ansätze ermöglichen die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit sowohl im kritischen als auch im Cross-Over Gebiet und können auf die untersuchten Kältemittel übertragen werden. Gemeinsam mit den Ergebnissen anderer Autoren sollen die Meßwerte dieser Arbeit dabei als Datenbasis dienen. Die Entwicklung der präzisen und allgemeingültigen Korrelationsgleichungen ist nicht Ziel der vorliegenden Arbeit, da damit ihr Umfang überschritten würde.

Im folgenden Kapitel wird die Temperaturleitfähigkeit im Gebiet der koexistierenden Phasen und entlang der kritischen Isochore untersucht. Bei der Analyse dieser Meßdaten werden einfache Potenzgesetze verwendet, mit denen in Anlehnung an Kapitel 4.1 die kritischen Exponenten bestimmt werden. Im Kapitel 4.8.2 werden anschließend die Meßwerte der Isothermen ausgewertet und dabei die Ergebnisse aus Kapitel 4.8.1 mit einbezogen. Eine einfache empirische Gleichung wird vorgestellt, die in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte eine Abschätzung der Temperaturleitfähigkeit im gesamten untersuchten Zustandsgebiet ermöglicht.

4.8.1 Koexistenzgebiet und kritische Isochore

Die Temperaturleitfähigkeit der kritischen Isochore und beider Phasen des Koexistenzgebietes ist in den Abb. 34 bis 38 für die untersuchten Substanzen dargestellt. Um den Verlauf der Temperaturleitfähigkeit deutlich erkennen zu können, ist diese für jede Substanz in zwei verschiedenen Diagrammen dargestellt. Die oberen Diagramme heben das Verhalten der Temperaturleitfähigkeit in der weiteren Umgebung um den kritischen Punkt hervor, während die unteren Darstellungen das singuläre Verhalten der Temperaturleitfähigkeit am kritischen Punkt unterstreichen. In den oberen Diagrammen ist die Temperaturleitfähigkeit im logarithmischen Maßstab über der Temperatur T aufgetragen, in den unteren ist diese im doppelt-logarithmischen Maßstab als Funktion der reduzierten Temperatur-

Tabelle 20: Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (82), die an die Temperaturleitfähigkeit der kritischen Isochore angepaßt wurde

Substanz	$a_{0_{KI}} \cdot 10^7$ [m ² /s]	μ [–]	$SD_{abs} \cdot 10^{10}$ [m ² /s]	SD_{rel} [%]
R32	2,325	0,816	2,108	3,54
R125	2,077	0,832	4,984	3,90
R143a	2,441	0,828	3,459	5,69
R410A	2,185	0,830	2,129	1,44
R507A	2,217	0,822	2,309	3,09

differenz τ veranschaulicht.

Die Temperaturleitfähigkeit der kritischen Isochore stellt im doppelt-logarithmischen Diagramm eine Gerade dar und kann mit einem einfachen Potenzgesetz der Form

$$a(\tau) = a_{0_{KI}} \cdot |\tau|^\mu \quad (82)$$

beschrieben werden. Die Koeffizienten der angepaßten Gleichung sind für alle untersuchten Substanzen zusammen mit den berechneten Standardabweichungen in Tabelle 20 aufgelistet.

Im Vergleich mit den kritischen Exponenten μ anderer Autoren (siehe Kapitel 4.1) zeigen die angepaßten Werte dieser Arbeit gute Übereinstimmung. Der mittlere kritische Exponent aller untersuchten Substanzen ist in Tabelle 21 mit der zugehörigen Standardabweichung angegeben. Die relativen Abweichungen der Meßwerte

Tabelle 21: Mittlere Exponenten der Potenzgesetze

Kritische Isochore		Flüssigphase		Gasphase	
μ	SD_{abs}	μ_0	SD_{abs}	μ_0	SD_{abs}
0,826	0,006	0,872	0,063	0,831	0,040

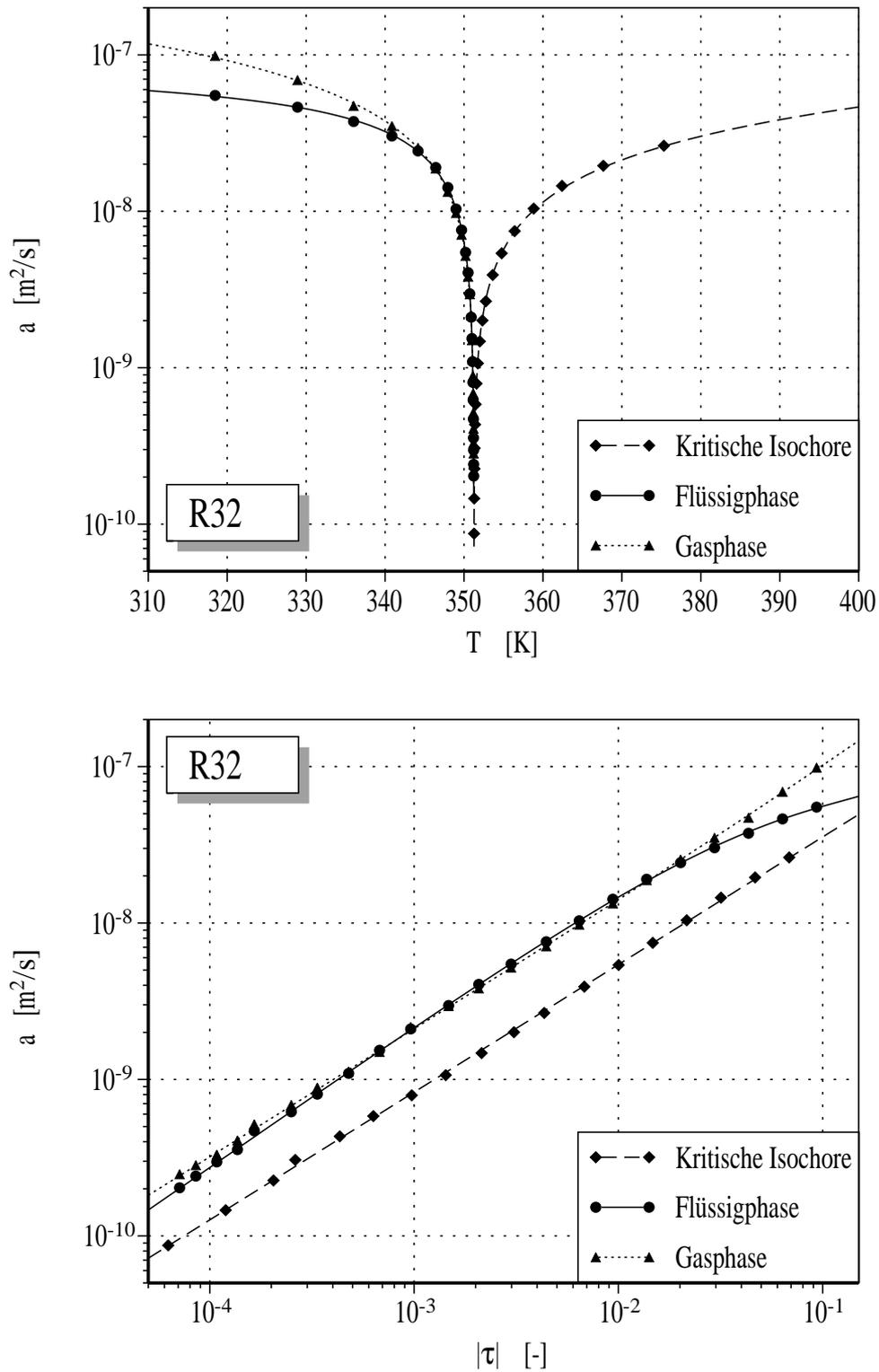


Abb. 34: Die Temperaturleitfähigkeit der koexistierenden Phasen und der kritischen Isochore von R32, dargestellt als Funktion der Temperatur bzw. der reduzierten Temperaturdifferenz τ

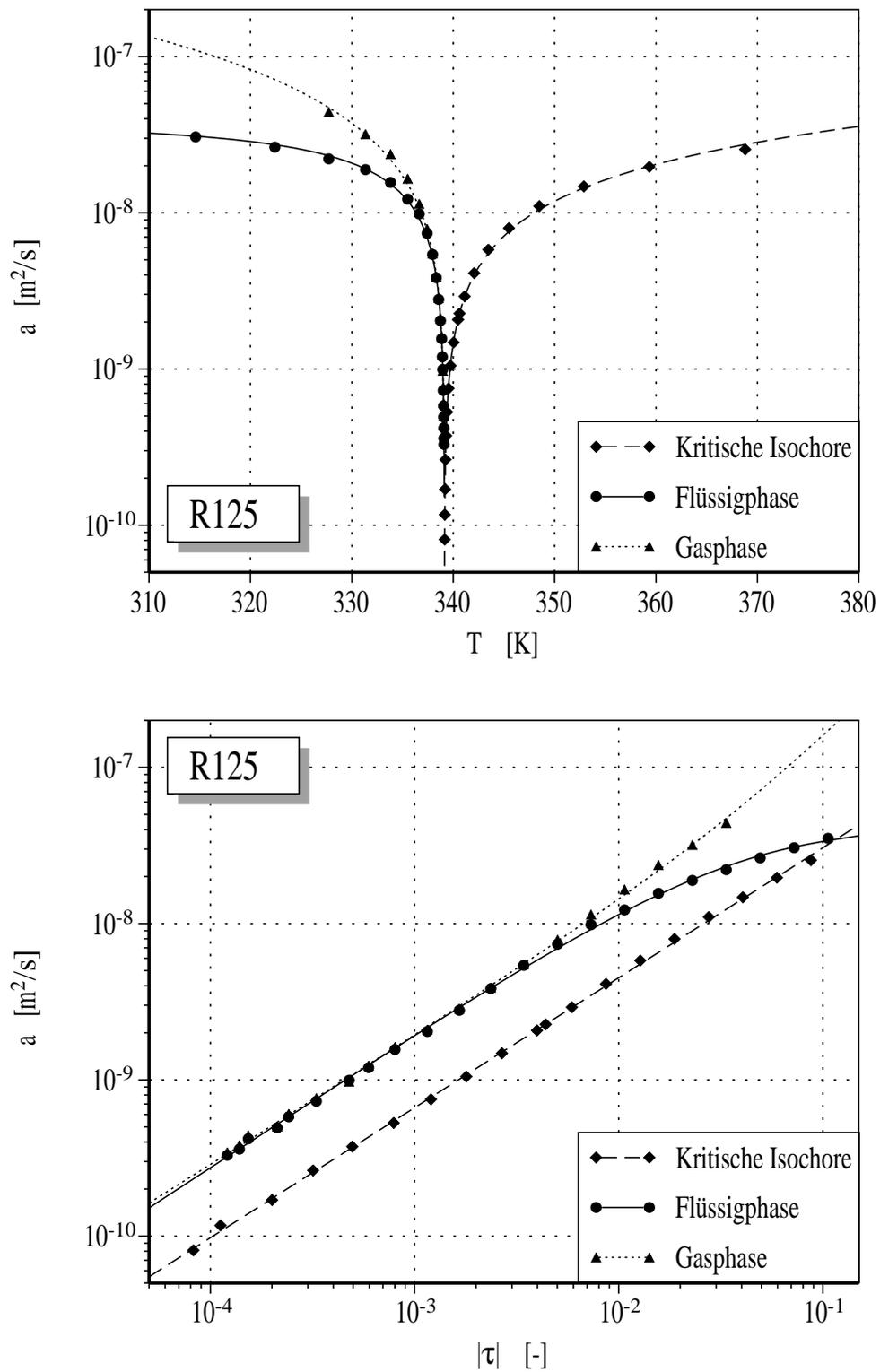


Abb. 35: Die Temperaturleitfähigkeit der koexistierenden Phasen und der kritischen Isochore von R125, dargestellt als Funktion der Temperatur bzw. der reduzierten Temperaturdifferenz τ

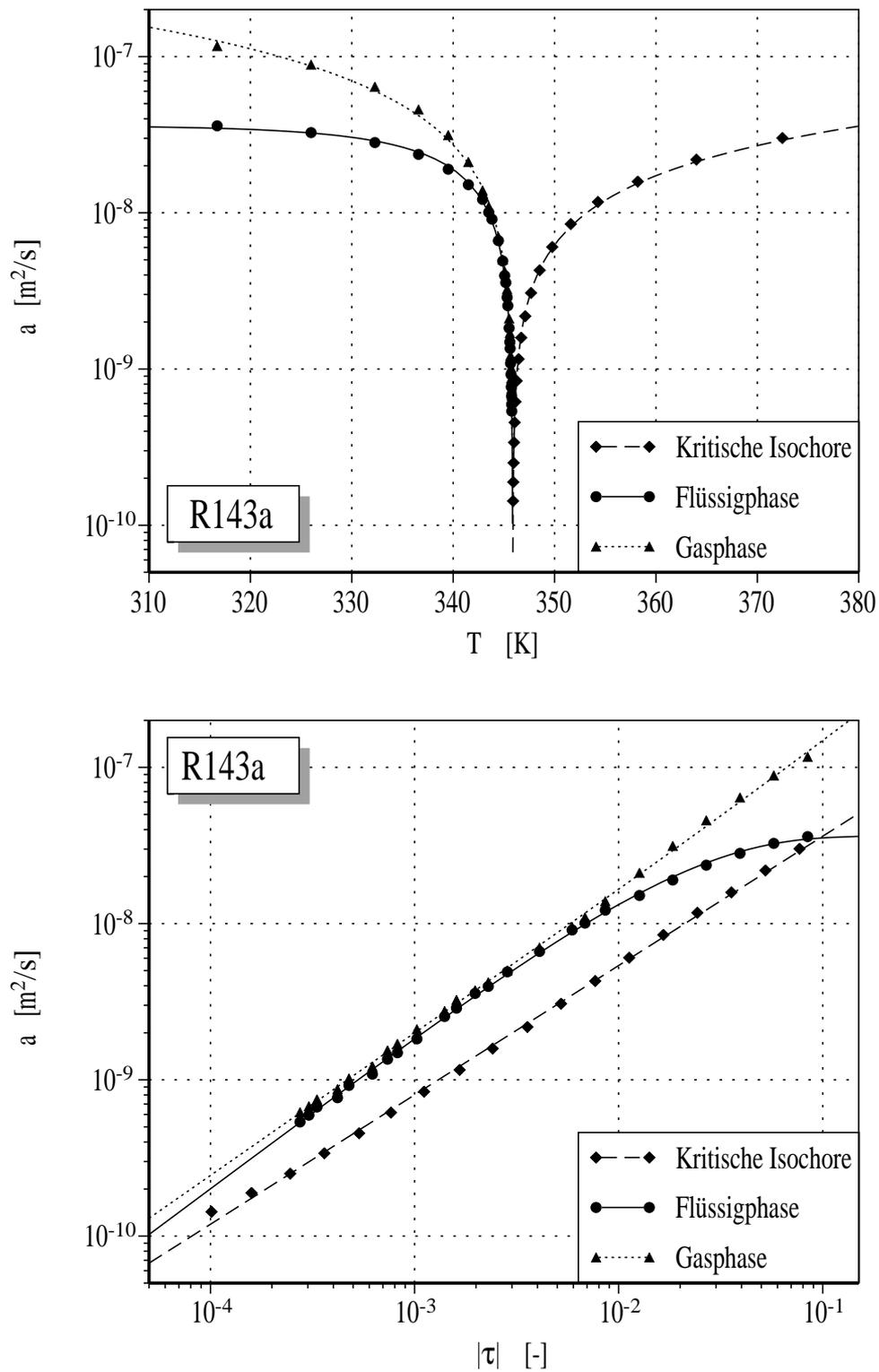


Abb. 36: Die Temperaturleitfähigkeit der koexistierenden Phasen und der kritischen Isochore von R143a, dargestellt als Funktion der Temperatur bzw. der reduzierten Temperaturdifferenz τ

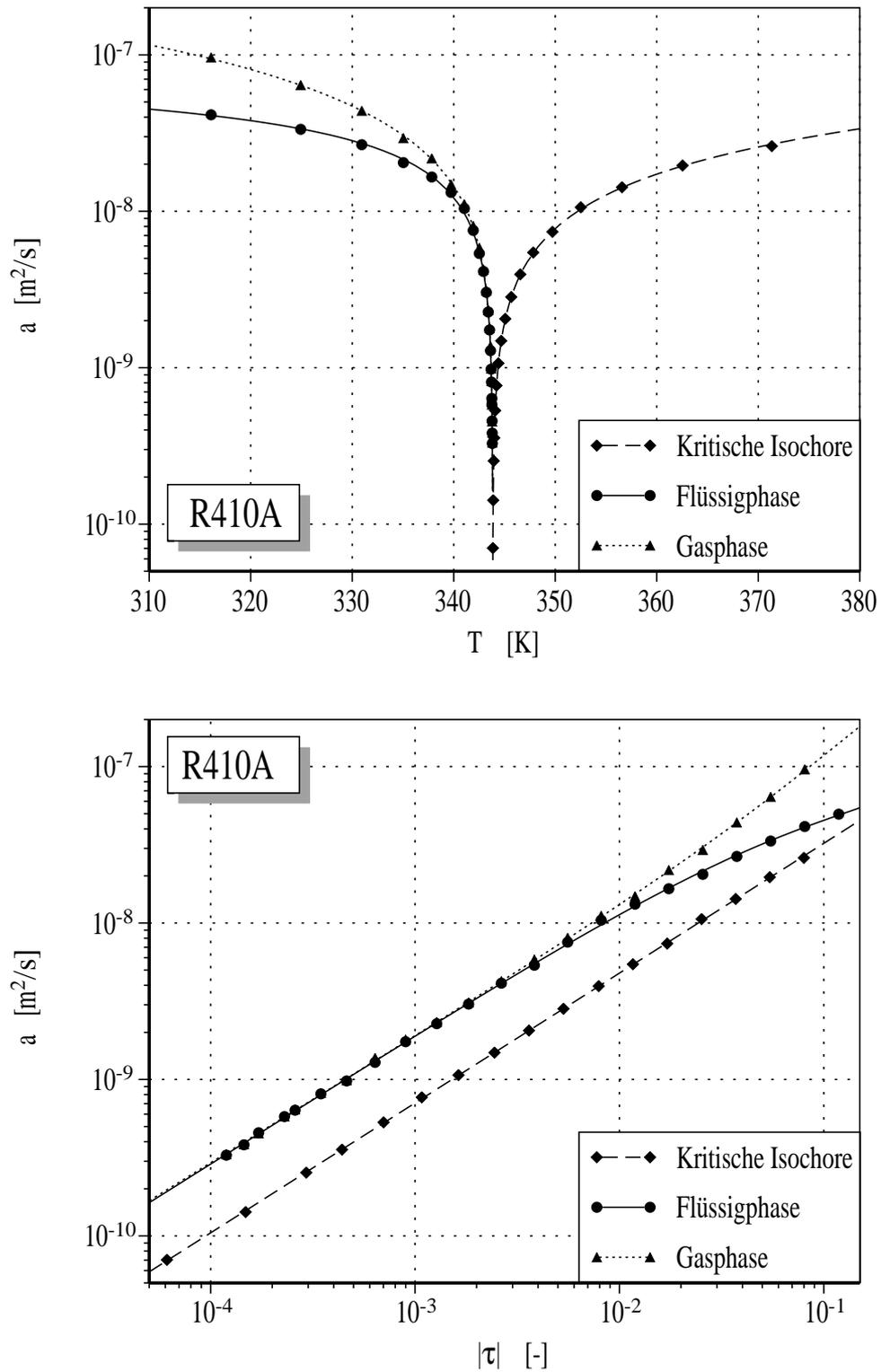


Abb. 37: Die Temperaturleitfähigkeit der koexistierenden Phasen und der kritischen Isochore von R410A, dargestellt als Funktion der Temperatur bzw. der reduzierten Temperaturdifferenz τ

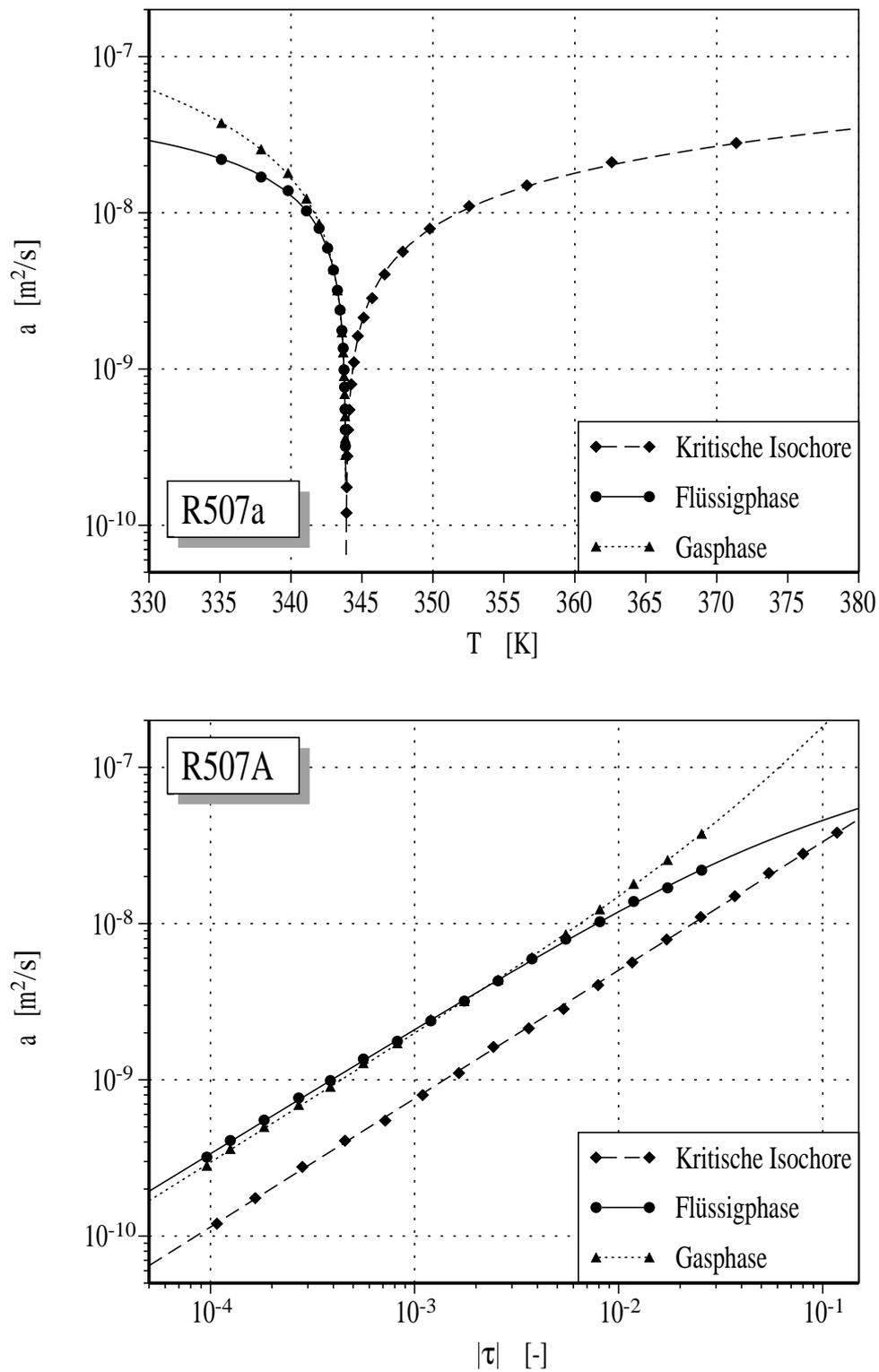


Abb. 38: Die Temperaturleitfähigkeit der koexistierenden Phasen und der kritischen Isochore von R507A, dargestellt als Funktion der Temperatur bzw. der reduzierten Temperaturdifferenz τ

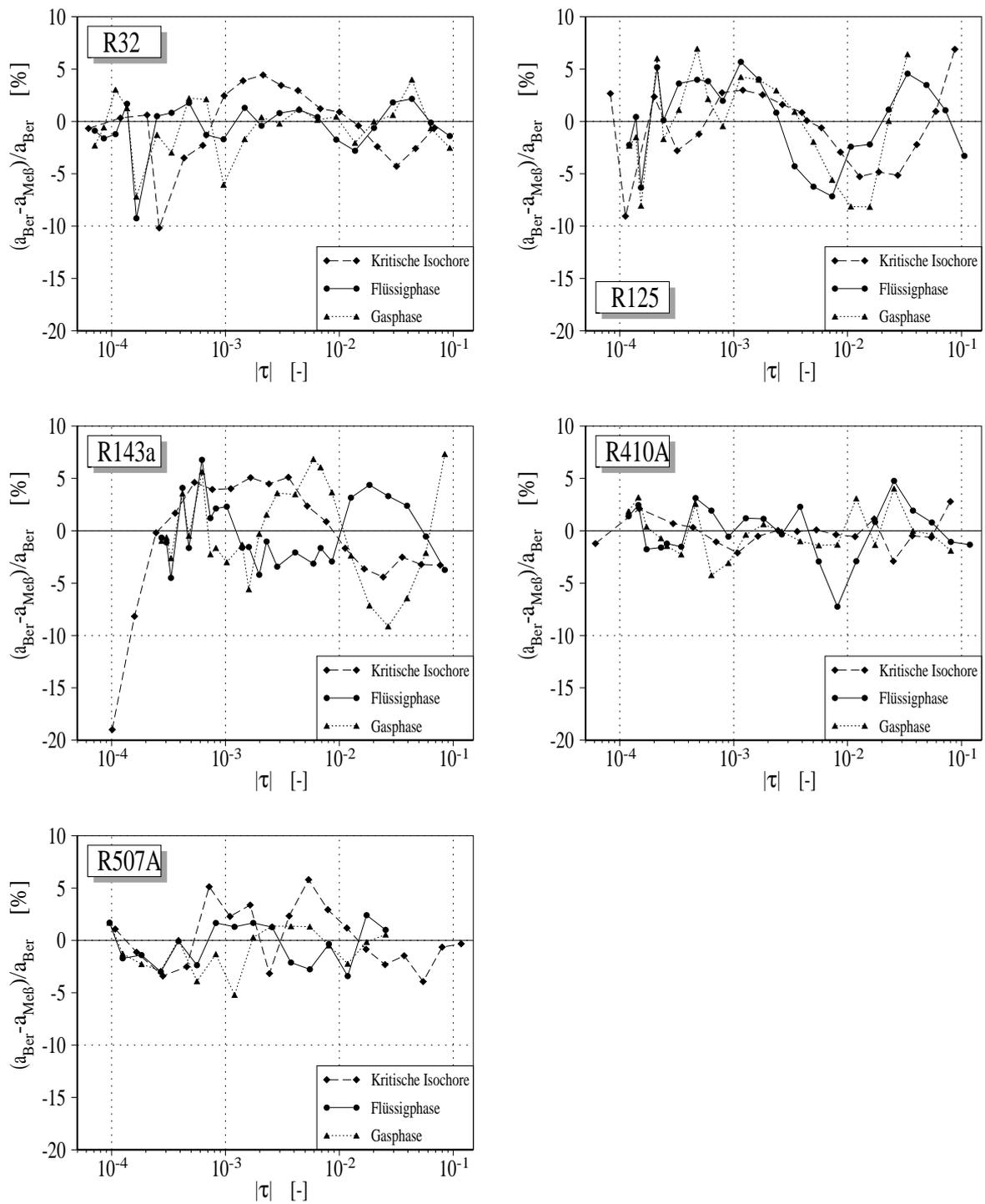


Abb. 39: Relative Abweichung zwischen der gemessenen Temperaturleitfähigkeit und den angepassten Korrelationsgleichungen (82) bzw. (83)

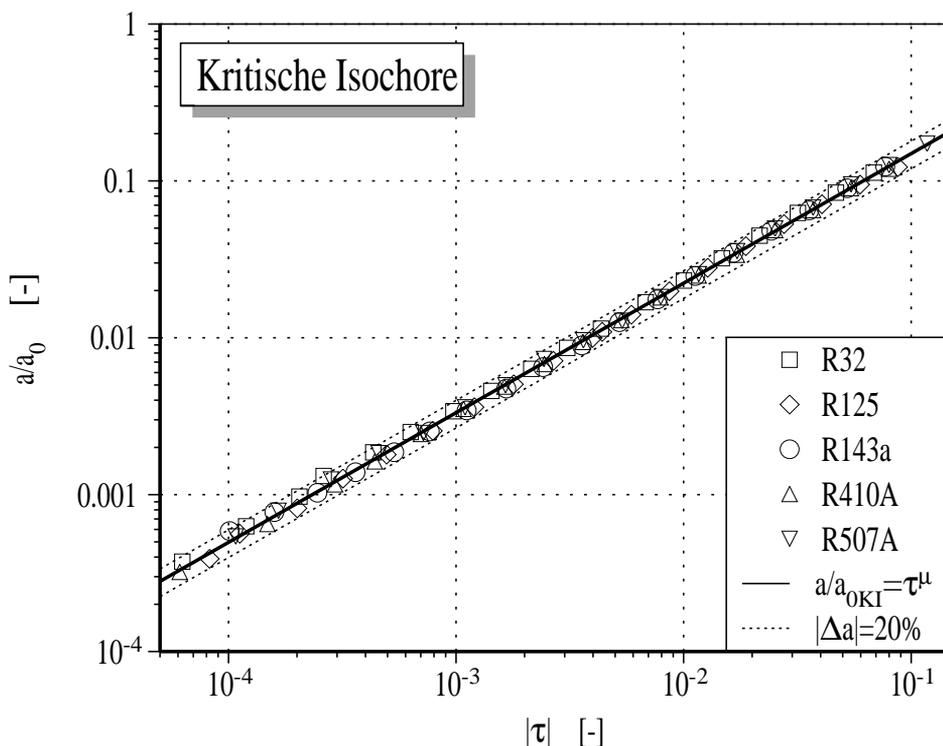


Abb. 40: Darstellung der Temperaturleitfähigkeit entlang der kritischen Isochore in normierter Form

von den angepaßten Korrelationsgleichungen sind in Abb. 39 für alle Substanzen über der reduzierten Temperaturdifferenz verdeutlicht. Bei den Kältemitteln R32 und R125 liegen die Abweichungen Δa_{rel} im Bereich von $-10\% < \Delta a_{rel} < 5\%$, bei R143a im Bereich von $-20\% < \Delta a_{rel} < 5\%$ und bei den Gemischen R410A und R507A innerhalb von $\pm 5\%$.

Ein Vergleich der Temperaturleitfähigkeit der verschiedenen Kältemittel ist für die Werte entlang der kritischen Isochore in Abb. 40 zu sehen. Die Meßwerte sind mit den zugehörigen kritischen Amplituden a_{0KI} aus Gleichung (82) normiert, um diese direkt miteinander vergleichen zu können. Nach der postulierten Universalität ist der kritische Exponent für alle Substanzen identisch. Stoffspezifische Unterschiede werden in den Amplituden berücksichtigt.

Obwohl sich diese Hypothese auf den nahekritischen asymptotischen

Bereich beschränkt, stimmen die Meßwerte aller Substanzen sehr gut mit der eingezeichneten Geraden überein, die dem einfachen Potenzgesetz aus Gleichung (82) mit einer Amplitude von $a_{0_{KI}} = 1$ und dem mittleren Exponenten aus Tabelle 21 entspricht. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich sind bei den normierten Temperaturleitfähigkeiten der kritischen Isochore keine stoffspezifischen Unterschiede zu erkennen.

Die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten der Gas- und Flüssigphase werden von Gleichung (82) nur ungenau wiedergegeben. Lediglich im nahekritischen Temperaturbereich mit $\tau < 1 \cdot 10^{-2}$ weisen die Werte beider Phasen ein lineares Verhalten im doppelt-logarithmischen Diagramm auf. Vor allem die Werte der Flüssigphase weichen bei niedrigen Temperaturen stark vom Verlauf des einfachen Potenzgesetzes ab. Mit zunehmender Entfernung zum kritischen Punkt flachen diese zunehmend ab. Geringere Abweichungen zeigen die Werte der Gasphase, die bei niedrigen Temperaturen nach oben vom Verlauf des einfachen Potenzgesetzes abweichen.

Die Beschreibung der Temperaturleitfähigkeit beider Phasen des Koexistenzgebietes erfolgt nach einem Vorschlag von **Reile** [53]. Dieser erweitert das einfache Potenzgesetz mit einem temperaturabhängigen Korrekturterm zu:

$$a(\tau) = a_{0_{K_0}} \cdot |\tau|^{(\mu_0 + \mu_1 \cdot |\tau|)} \quad . \quad (83)$$

Die Koeffizienten der angepaßten Gleichung sind zusammen mit den berechneten Standardabweichungen für die Flüssigphase in Tabelle 22 und für die Gasphase in Tabelle 23 angeführt. Die relativen Abweichungen der Meßwerte von der angepaßten Korrelationsgleichung sind in Abb. 39 als Funktion der reduzierten Temperaturdifferenz eingezeichnet.

Für alle Substanzen liegen die Abweichungen beider Phasen innerhalb von $\pm 10\%$. Die mittleren kritischen Exponenten μ_0 der untersuchten Substanzen sind für beide koexistierenden Phasen in Tabelle 21 eingetragen. Während der Mittelwert der Gasphase sehr gute Übereinstimmung mit dem mittleren Exponenten der kritischen Isochore aufweist und sich im Promille-Bereich von diesem unterschei-

Tabelle 22: Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (83) für die Flüssigphase

Substanz	$a_{0\kappa_o} \cdot 10^7$ [m ² /s]	μ_0 [-]	μ_1 [-]	$SD_{abs} \cdot 10^{10}$ [m ² /s]	SD_{rel} [%]
R32	11,333	0,904	4,043	3,195	2,44
R125	7,433	0,858	4,874	4,776	4,17
R134a	8,304	0,866	5,167	4,245	2,77
R143a	16,336	0,977	6,876	4,446	3,28
R410A	5,707	0,824	2,759	3,789	2,67
R507A	5,394	0,801	2,703	1,969	2,15

Tabelle 23: Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (83) für die Gasphase

Substanz	$a_{0\kappa_o} \cdot 10^7$ [m ² /s]	μ_0 [-]	μ_1 [-]	$SD_{abs} \cdot 10^{10}$ [m ² /s]	SD_{rel} [%]
R32	5,930	0,817	-0,529	7,303	2,78
R125	5,566	0,822	-2,819	9,463	5,05
R134a	5,893	0,812	-1,710	12,805	2,66
R143a	10,763	0,911	-0,520	2,435	4,71
R410A	4,958	0,807	-1,832	5,347	2,27
R507A	5,533	0,818	-3,376	1,369	2,30

Tabelle 24: Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (84) für die Flüssigphase

Substanz	$a_{0w} \cdot 10^8$ [m ² /s]	a_{1w} [·10 ¹]	a_{2w} [·10 ²]	a_{3w} [·10 ²]	a_{4w} [·10 ³]	$SD_{abs} \cdot 10^{10}$ [m ² /s]	SD_{rel} [%]
R32	7,377	7,059	-5,366	17,084	-2,024	1,841	2,86
R125	8,712	4,324	-3,390	9,801	-0,995	2,283	2,90
R134a	9,262	4,416	-3,645	11,338	-1,261	2,193	2,46
R143a	3,594	15,895	-12,819	40,894	-4,789	1,682	2,78
R410A	9,860	3,305	-2,599	8,277	-0,946	2,563	2,51
R507A	11,751	3,072	-3,227	16,289	-3,411	1,861	2,54

Tabelle 25: Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (84) für die Gasphase

Substanz	$a_{0w} \cdot 10^8$ [m ² /s]	a_{1w} [·10 ¹]	a_{2w} [·10 ²]	a_{3w} [·10 ²]	a_{4w} [·10 ³]	$SD_{abs} \cdot 10^{10}$ [m ² /s]	SD_{rel} [%]
R32	10,781	3,434	-2,521	9,711	-1,297	3,900	3,25
R125	11,280	1,712	0,413	-2,725	-0,171	2,022	1,61
R134a	12,211	2,591	-1,424	5,084	-0,587	7,510	2,81
R143a	7,598	5,695	-3,832	20,551	-3,910	11,801	3,90
R410A	9,735	3,583	-2,930	13,565	-2,066	3,794	2,46
R507A	8,327	6,545	-9,690	82,012	-23,219	2,442	2,07

det, nimmt der mittlere Exponent der Flüssigphase einen um 5% höheren Wert an.

Eine weitere Möglichkeit, die Temperaturleitfähigkeit als Funktion der reduzierten Temperaturdifferenz darzustellen, bietet der in Kapitel 4.1 vorgestellte Ansatz von **Wegner** [55]. Dessen erweiterter Potenzansatz (siehe Gleichung (62)), wird nach dem vierten Glied abgebrochen, um die Anzahl der Koeffizienten zu begrenzen. Als Wert für den kritischen Exponenten ($\gamma - \psi$) wird der theoretische Wert aus Gleichung (59) übernommen; und der Exponent Δ wird wie bei der Dichtekorrelation in Gleichung (79) mit dem Wert $\Delta = 0,50$ vorgewählt. Das erweiterte Potenzgesetz von **Wegner** vereinfacht sich mit den getroffenen Annahmen zu:

$$a(\tau) = a_{0w} \cdot |\tau|^{0,66} \cdot (1 + a_{1w} \cdot |\tau|^{0,5} + a_{2w} \cdot |\tau| + a_{3w} \cdot |\tau|^{1,5} + a_{4w} \cdot |\tau|^2) \quad (84)$$

Die Meßwerte beider Phasen des Koexistenzgebietes können mit Gleichung (84) beschrieben werden.

Die Koeffizienten der angepaßten Gleichungen sind in den Tabellen 24 und 25 mit den berechneten Standardabweichungen aufgelistet. Im Vergleich mit dem Ansatz von **Reile** werden die Meßdaten mit der Gleichung von **Wegner** genauer wiedergegeben; bei beiden Phasen verringert sich die mittlere Standardabweichung aller Sub-

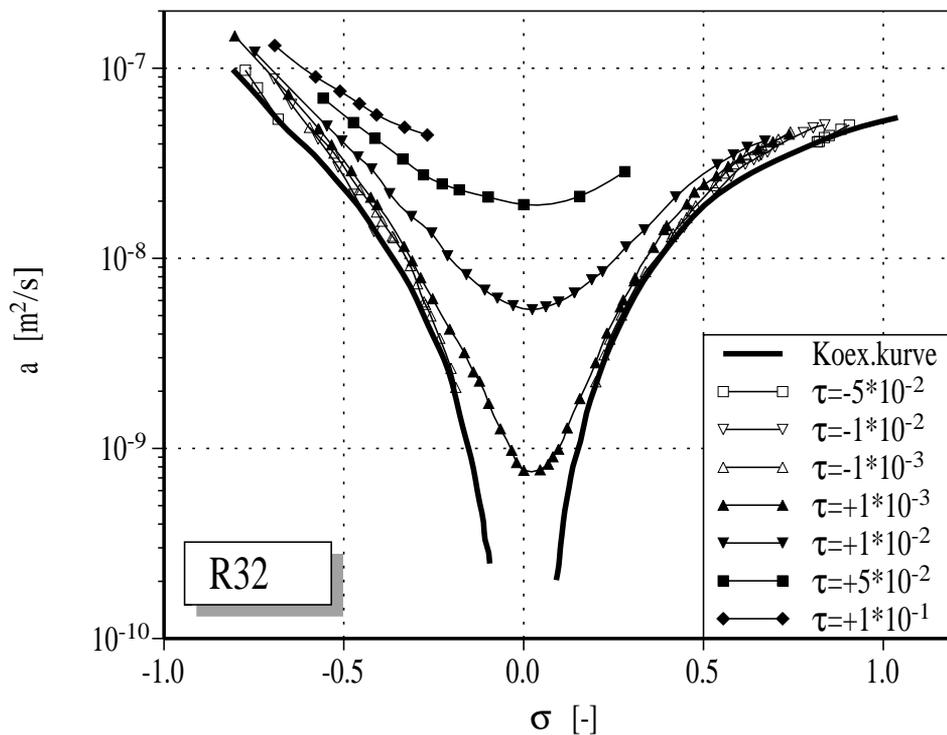


Abb. 41: Die Temperaturleitfähigkeit entlang über- und unterkritischer Isothermen, dargestellt als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz σ

stanzen im Vergleich zu Gleichung (83). Nachteilig ist beim Ansatz von **Wegner**, daß außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs die Kurvenverläufe bei allen Kältemitteln stark abknicken und somit ein Extrapolieren dieser Gleichung mit den angegebenen Koeffizienten selbst für geringe Temperaturdifferenzen nicht möglich ist.

4.8.2 Isothermen

In Abb. 41 und 42 ist für die Reinstoffe R32, R125 und R143a die gemessene Temperaturleitfähigkeit der sieben über- und unterkritischen Isothermen und beider Phasen des Koexistenzgebietes dargestellt. Die Meßwerte sind in den Diagrammen im logarithmischen Maßstab als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz σ aufgetragen.

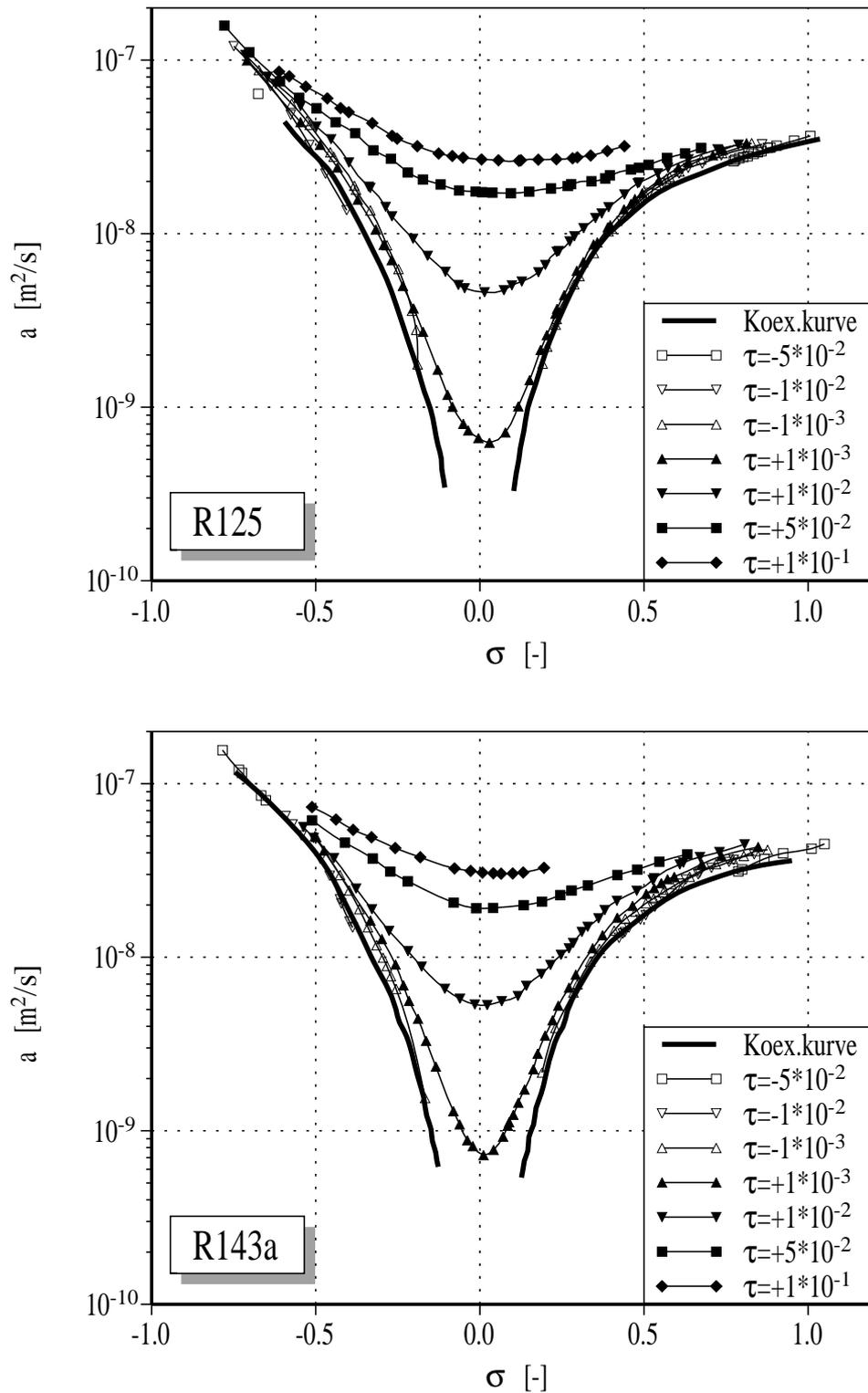


Abb. 42: Die Temperaturleitfähigkeit entlang über- und unterkritischer Isothermen, dargestellt als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz σ

Tabelle 26: Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichungen (87) und (88), die an die Temperaturleitfähigkeiten der überkritischen Isothermen angepaßt wurden

Isotherme	a_{1K} [$\cdot 10^2$]	a_{2K} [-]	a_{3K} [$\cdot 10^1$]	a_{4K} [-]	β_{1K} [-]	SD_{abs} [-]	SD_{rel} [%]
$\tau = 1 \cdot 10^{-3}$	4,792	6,422	35,188	-0,194	0,313	0,019	17,65
$\tau = 1 \cdot 10^{-2}$	1,755	5,314	11,731	-0,230	0,371	0,014	12,53
$\tau = 5 \cdot 10^{-2}$	1,512	5,103	5,185	-0,141	0,392	0,022	7,76
$\tau = 1 \cdot 10^{-1}$	0,356	4,058	-7,823	0,591	0,376	0,018	4,38

Tabelle 27: Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichungen (89) und (90), die an die Temperaturleitfähigkeiten der unterkritischen Isothermen angepaßt wurden

Isotherme	a_{5K} [-]	a_{6K} [-]	β_{2K} [-]	β_{3K} [-]	SD_{abs} [-]	SD_{rel} [%]
$\tau = -1 \cdot 10^{-3}$	0,708	0,279	1,416	1,852	0,019	18,14
$\tau = -1 \cdot 10^{-2}$	1,919	0,251	1,021	1,690	0,021	12,25
$\tau = -5 \cdot 10^{-2}$	0,726	0,182	1,592	1,087	0,052	15,57

Wie bei den Meßwerten der kritischen Isochore und des Koexistenzgebietes, wird auch der Kurvenverlauf der Isothermen im untersuchten Meßbereich vom singulären Verhalten der Temperaturleitfähigkeit am kritischen Punkt bestimmt. Die Meßwerte der überkritischen Isothermen nehmen mit Annäherung an die kritische Dichte ab und erreichen bei $\sigma = 0$ ein Minimum. Mit abnehmendem Betrag der reduzierten Temperaturdifferenz ist dieses Verhalten bei den überkritischen Isothermen immer stärker ausgeprägt. Die Minima der überkritischen Isothermen entsprechen den Werten der kritischen Isochore und können mit Gleichung (82) berechnet werden. Bei geringen Dichten steigen die Meßwerte der überkritischen Isothermen steil an,

während deren Verlauf bei großen Dichten zunehmend abflacht. Im Gegensatz zu den stetigen Kurven der überkritischen Isothermen endet der Verlauf der Temperaturleitfähigkeit bei den unterkritischen Isothermen an den Ästen beider koexistierender Phasen. Diese Äste stellen im Dichte-Temperaturleitfähigkeit-Diagramm die Einhüllende aller Meßwerte dar. Im Bereich kleiner ($\sigma < -0,7$) und großer Dichten ($\sigma > 0,7$) zeigen die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten der unterkritischen Isothermen ein ähnliches Verhalten wie die Werte der überkritischen Isothermen.

Nach einem Vorschlag von **Kruppa** [28] kann die Beschreibung der Meßdaten mit einem Gleichungssatz erfolgen, der aus vier Korrelationsgleichungen und neun Koeffizienten besteht. **Kruppa** übernimmt die Vorgehensweise von **Jany** [21], der das untersuchte Zustandsgebiet mit den Kriterien

$$\tau < 0 \quad \text{bzw.} \quad \tau > 0 \quad \text{und} \quad (85)$$

$$\sigma < 0 \quad \text{bzw.} \quad \sigma > 0 \quad (86)$$

in vier Zustandsbereiche unterteilt. Mit dem Ziel, die Korrelationsgleichungen (87) bis (90) für alle Substanzen allgemeingültig formulieren zu können, werden die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten mit der Amplitude $a_{0_{KI}}$ der kritischen Isochore aus Gleichung (82) normiert:

$$\frac{a(\tau > 0, \sigma < 0)}{a_{0_{KI}}} = a_{1_K} \cdot \exp(-a_{2_K} \cdot |\sigma|^{-\beta_{1_K}}) + \tau^\mu \quad (87)$$

$$\frac{a(\tau > 0, \sigma > 0)}{a_{0_{KI}}} = a_{3_K} \cdot \exp(-a_{2_K} \cdot |\sigma|^{-\beta_{1_K}}) + \tau^\mu + \frac{a_{4_K} \cdot |\sigma|^3}{(1 - |\sigma|)^{0,6|\sigma|}} \quad (88)$$

$$\frac{a(\tau < 0, \sigma < 0)}{a_{0_{KI}}} = a_{5_K} \cdot |\sigma|^{\beta_{2_K} \cdot (2 - |\sigma|)} \quad (89)$$

$$\frac{a(\tau < 0, \sigma > 0)}{a_{0_{KI}}} = a_{6_K} \cdot |\sigma|^{\beta_{3_K}} \quad (90)$$

In diesem Gleichungssatz wird die normierte Temperaturleitfähigkeit als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz σ und der reduzierten Temperaturdifferenz τ berechnet. Da alle Koeffizienten als positiv

definiert sind, gehen die Gleichungen des überkritischen Temperaturbereichs ($\tau > 0$) für den Sonderfall $\sigma = 0$ in das Potenzgesetz τ^μ der kritischen Isochore über. Die Koeffizienten a_{i_K} und die Exponenten β_{i_K} der angepaßten Gleichungen sind zusammen mit den berechneten Standardabweichungen in Tabelle 26 für den überkritischen Temperaturbereich und in Tabelle 27 für den unterkritischen Bereich aufgelistet.

4.8.3 Neuer Ansatz

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Meßwerte im gesamten untersuchten Zustandsgebiet wurde mit Gleichung (91) entwickelt. Mit diesem Ansatz läßt sich die Temperaturleitfähigkeit als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz $\sigma = \rho/\rho_c - 1$ und der reduzierten Temperaturdifferenz $\tau = T/T_c - 1$ in der Form

$$\frac{a(\tau, \sigma)}{a_{0_{KI}}} = \underbrace{\frac{a_1(\tau)}{(\sigma + 1)}}_{\substack{\text{niedrige} \\ \text{Dichten} \\ \text{(A)}}} - \underbrace{a_2(\tau) \cdot \exp(-a_3 \cdot |\sigma|^{a_4})}_{\substack{\text{kritischer} \\ \text{Bereich} \\ \text{(B)}}} + \underbrace{a_5 \cdot \ln(\sigma + 2) - a_6}_{\substack{\text{hohe} \\ \text{Dichten} \\ \text{(C)}}} \quad (91)$$

darstellen. Die Gleichung teilt das untersuchte Zustandsgebiet in drei Dichtebereiche auf, die durch die Terme A, B und C mit

$$\begin{array}{lll} \rho \rightarrow 0 & : & A \sim 1/\rho \quad B < a_2(\tau) \quad C \rightarrow -a_6 \\ \rho \rightarrow \rho_c & : & A \rightarrow a_1(\tau) \quad B \rightarrow a_2(\tau) \quad C \rightarrow a_5 \ln(2) - a_6 \\ \rho \rightarrow \infty & : & A \rightarrow 0 \quad B \rightarrow 0 \quad C \rightarrow \infty \end{array}$$

repräsentiert werden.

Im Bereich kleiner Dichten wird der Verlauf der Temperaturleitfähigkeit mit dem Term $a_1/(\sigma + 1) \sim 1/\rho$ abgeschätzt. Mit Berechnungsansätzen für ideale Gase zeigt **Jany** [21] in seiner Arbeit, daß in diesem Zustandsbereich die Beziehung $a \sim 1/\rho$ dominiert und die Temperaturleitfähigkeit reziprok proportional von der Dichte abhängt.

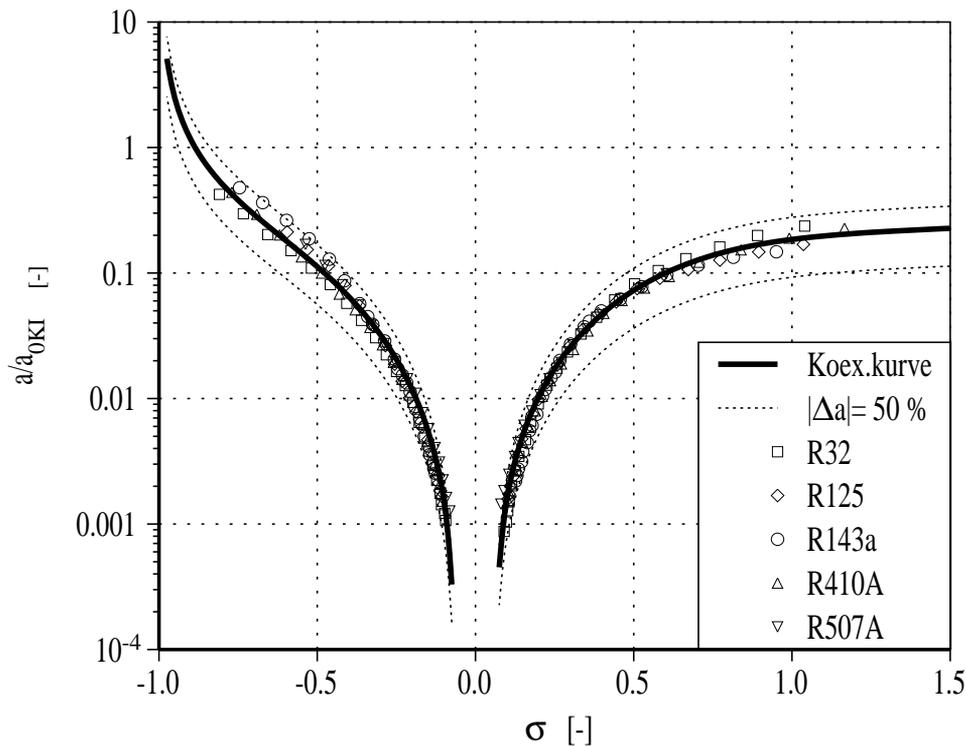


Abb. 43: Die Temperaturleitfähigkeit entlang beider Phasen des Koexistenzgebietes, dargestellt als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz σ . Die gepunkteten Linien deuten die Unsicherheit von $\pm 50\%$ an

Der zweite Term der Gleichung beschreibt das singuläre Verhalten der Temperaturleitfähigkeit im nahekritischen Gebiet und ist rein empirischer Natur. Im Bereich hoher Dichten verschwindet die Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von der Dichte und die Werte liegen auf nahezu konstantem Niveau. In Gleichung (91) wird dieser Bereich von den hinteren beiden Termen beschrieben, die ebenfalls empirischer Natur sind.

Im folgenden werden die Berechnungsansätze für die Koeffizienten a_i der Gleichung vorgestellt, mit denen die Temperaturleitfähigkeit im gesamten untersuchten Zustandsgebiet aus der Dichte und der Temperatur berechnet werden kann.

Tabelle 28: *Koeffizienten und Standardabweichungen der Korrelationsgleichung (91), die an die Temperaturleitfähigkeit des Koexistenzgebietes angepaßt wurde*

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	$SD_{abs} \cdot 10^{10}$	SD_{rel}
[–]	[–]	[–]	[–]	[–]	[–]	$[m^2/s]$	[%]
0,132	0,158	2,421	2,400	0,267	0,160	0,011	12,035

• Koexistenzkurve

In Abb. 43 sind die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten beider Phasen des Koexistenzgebietes als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz dargestellt. Die durchgezogene Linie in der Abbildung stellt die berechnete Koexistenzkurve dar, und die gepunkteten Linien deuten eine Unsicherheit von $\pm 50\%$ an.

Alle Meßwerte werden von der angepaßten Gleichung innerhalb dieser Bandbreite erfaßt, wobei die Streuung der Werte der verschiedenen Substanzen mit zunehmender Entfernung zum kritischen Punkt zunimmt. Die Koeffizienten der angepaßten Gleichung sind zusammen mit den berechneten Standardabweichungen in Tabelle 28 aufgelistet.

• Isothermen

Um mit Gleichung (91) die Temperaturleitfähigkeit im gesamten untersuchten Zustandsgebiet abschätzen zu können, müssen genaue Berechnungsvorschriften für die Abhängigkeit der Koeffizienten a_i von der Temperatur entwickelt werden. Da gleichzeitig der Berechnungsaufwand minimal gehalten werden soll, wurden die Koeffizienten a_3 bis a_6 mit konstanten Werten wie folgt festgelegt:

$$\begin{aligned}
 a_3 &= 2,0 & a_4 &= 2,4 \\
 a_5 &= 0,4 & a_6 &= 0,3 \quad .
 \end{aligned}
 \tag{92}$$

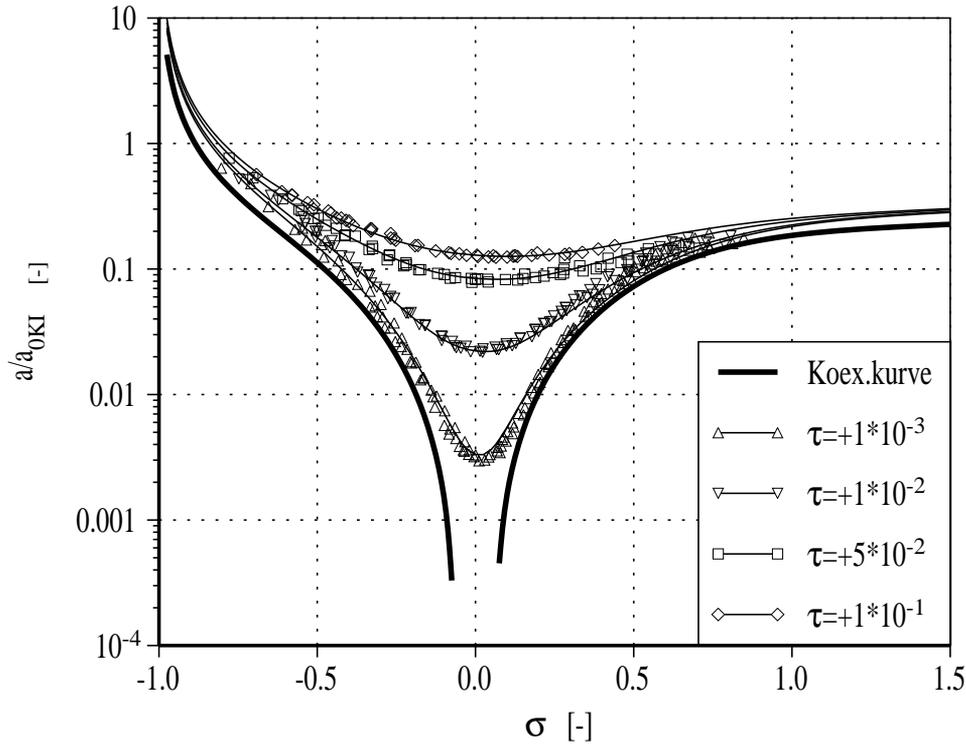


Abb. 44: Die normierte Temperaturleitfähigkeit entlang der überkritischen Isothermen, dargestellt als Funktion von σ

Die Werte wurden in einer Optimierungsrechnung ermittelt und vereinfachen Gleichung (91) zu:

$$\frac{a(\tau, \sigma)}{a_{0KI}} = \frac{a_1(\tau)}{(\sigma + 1)} - a_2(\tau) \cdot \exp(-2 \cdot |\sigma|^{2,4}) + 0,4 \cdot \ln(\sigma + 2) - 0,3 \quad (93)$$

Das unterschiedliche Verhalten der über- und unterkritischen Isothermen wird bei diesem Berechnungsansatz ausschließlich durch die Koeffizienten a_1 und a_2 berücksichtigt. Um die Stetigkeit der Funktion zu garantieren, müssen für den Sonderfall $\tau = 0$ (kritische Isotherme) die Koeffizientengleichungen für beide Temperaturbereiche identische Werte für a_1 und a_2 ergeben. Der Koeffizient a_1 lässt sich mit einer empirischen Gleichung der Form

$$\left. \begin{array}{l} a_1(\tau \geq 0) \\ a_1(\tau < 0) \end{array} \right\} = 0,202 \pm 0,191 \cdot |\tau|^{0,552} \quad (94)$$

Tabelle 29: Koeffizienten und Standardabweichungen der angepaßten Korrelationsgleichung (91)

$\tau =$	alle Stoffe		R32		R125		R143a	
	SD_{abs}	SD_{rel}	SD_{abs}	SD_{rel}	SD_{abs}	SD_{rel}	SD_{abs}	SD_{rel}
	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]
$+1 \cdot 10^{-1}$	0,009	3,43	0,040	14,25	0,008	3,23	0,006	2,92
$+5 \cdot 10^{-2}$	0,012	7,36	0,014	11,64	0,016	8,99	0,005	4,27
$+1 \cdot 10^{-2}$	0,015	9,32	0,021	12,65	0,015	7,29	0,010	10,54
$+1 \cdot 10^{-3}$	0,017	13,95	0,026	16,82	0,009	14,93	0,012	11,67
$-1 \cdot 10^{-3}$	0,021	15,10	0,019	15,37	0,029	17,88	0,018	15,19
$-1 \cdot 10^{-2}$	0,030	13,75	0,032	18,95	0,050	15,37	0,026	13,42
$-5 \cdot 10^{-2}$	0,062	19,82	0,048	20,73	0,037	22,04	0,133	34,13

aus der reduzierten Temperaturdifferenz τ berechnen. Während für den überkritischen Temperaturbereich die beiden Terme addiert werden, gilt für unterkritische Temperaturen das Minuszeichen zwischen den beiden Termen. Für die kritische Isotherme nimmt nach Gleichung (94) der Koeffizient a_1 den Wert 0,202 an.

Im überkritischen Temperaturbereich ist der Koeffizient a_2 mit der Festlegung von a_1 ebenfalls durch den Sonderfall $\sigma = 0$ definiert. Da entlang der kritischen Isochore die Temperaturleitfähigkeit mit dem einfachen Potenzgesetz aus Gleichung (82) berechnet werden kann, ist mit der Bedingung

$$\frac{a(\tau, \sigma = 0)}{a_{0KI}} = \tau^\mu \quad (95)$$

der Koeffizient a_2 für den überkritischen Temperaturbereich festgelegt. Als kritischer Exponent μ wird in Gleichung (95) der mittlere Exponent aller untersuchten Substanzen verwendet, der in Tabelle 21 aufgeführt ist.

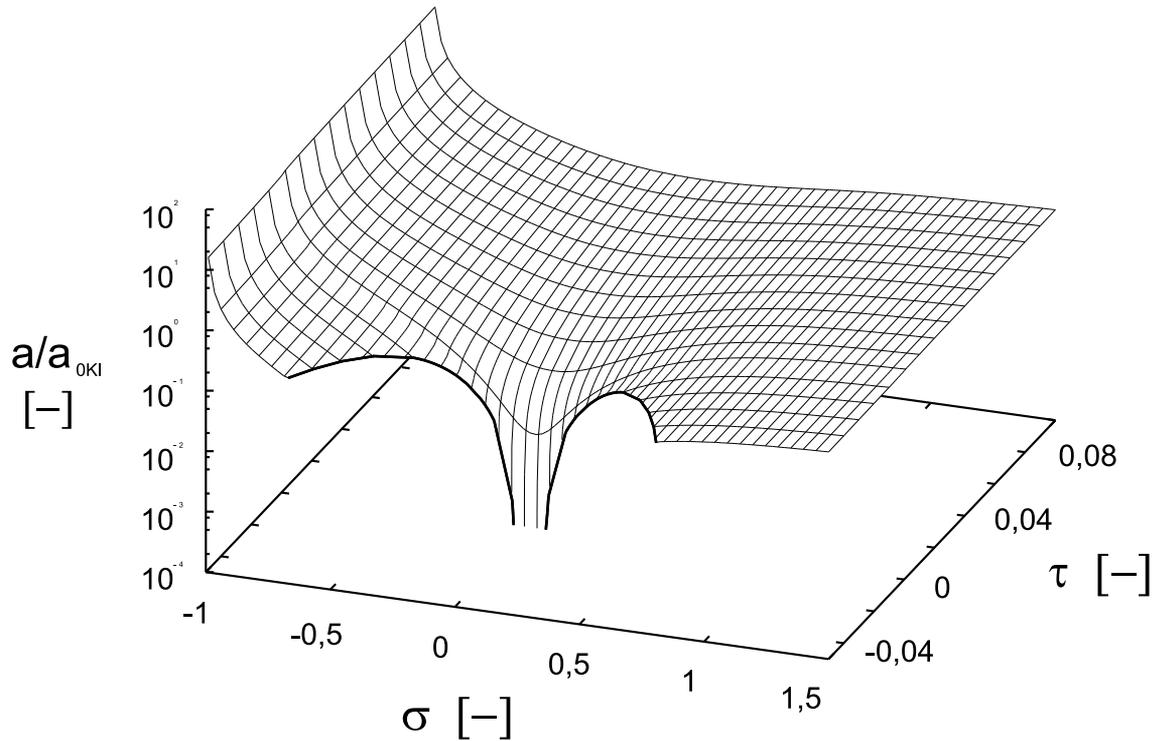


Abb. 45: Die normierte Temperaturleitfähigkeit im untersuchten Zustandsgebiet, dargestellt über der reduzierten Dichtedifferenz σ und der reduzierten Temperaturdifferenz τ

Für den überkritischen Temperaturbereich ergibt sich damit aus den Gleichungen (93) und (95) die Berechnungsvorschrift für a_2 mit:

$$\begin{aligned} a_2(\tau \geq 0) &= a_1(\tau \geq 0) + a_5 \cdot \ln(2) - a_6 - \tau^\mu \\ &= a_1(\tau \geq 0) + 0,4 \cdot \ln(2) - 0,3 - \tau^{0,826} \quad . \quad (96) \end{aligned}$$

Für den unterkritischen Temperaturbereich wird der Koeffizient a_2 mit einer empirischen Gleichung der Form

$$a_2(\tau < 0) = 0,180 - 0,087 \cdot |\tau|^{0,487} \quad (97)$$

berechnet.

In Abb. 44 ist die gemessene Temperaturleitfähigkeit der überkritischen Isothermen als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz in normierter Form aufgetragen. Zusätzlich sind in das Diagramm die mit

Gleichung (93) berechneten Kurven der Temperaturleitfähigkeit eingezeichnet. Die normierten Meßwerte der Substanzen stimmen sehr gut überein und werden von der vorgestellten Gleichung ausreichend genau wiedergegeben. Für alle Isothermen ist in Tabelle 29 die Standardabweichung zwischen den Meßwerten aller Reinstoffe und den zugehörigen berechneten Werten aufgelistet. Zusätzlich ist in der Tabelle für jeden Reinstoff die Standardabweichung der Meßwerte von Gleichung (93) separat aufgelistet.

In Abb. 45 ist die mit dem neuen Ansatz berechnete Temperaturleitfähigkeit in normierter Form als Funktion der reduzierten Dichtedifferenz σ und der reduzierten Temperaturdifferenz τ dargestellt.

4.8.4 Die kritische Amplitude a_{0KI}

Die in Kapitel 4.8.2 entwickelte Korrelationsgleichung erlaubt die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit in einem weiten Zustandsgebiet um den kritischen Punkt. Da sich die normierte Temperaturleitfähigkeit für alle Fluide in der Umgebung um den kritischen Punkt universell verhält, kann der Aufbau von Gleichung (91) mit nur sechs Koeffizienten sehr einfach gestaltet werden. Stoffspezifische Unterschiede werden ausschließlich in der Amplitude der kritischen Isochore aus Gleichung (82) berücksichtigt. Dies wirft die Frage auf, ob die kritische Amplitude a_{0KI} aus den molekularen Eigenschaften des Versuchsfluids berechnet werden kann. Im folgenden sollen zwei Ansätze von **Jany** [21] und **Kruppa** [28] vorgestellt werden, die eine Berechnung der kritischen Amplitude ermöglichen.

Die direkte Berechnung der kritischen Amplitude aus bestehenden Korrelationsgleichungen für die Temperaturleitfähigkeit ist nicht möglich. Nach Gleichung (82) entspricht die kritische Amplitude der Temperaturleitfähigkeit bei sehr hohen Temperaturen mit $\tau = 1$. In der Literatur konnte für die untersuchten Kältemittel in diesem hohen Temperaturbereich kein gültiger Berechnungsansatz für die Temperaturleitfähigkeit gefunden werden.

Wie in Kapitel 4.8.2 ausführlich diskutiert, ist die Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten bei hohen Dichten nahezu konstant.

Tabelle 30: Gemessene und berechnete Werte der kritischen Amplitude $a_{0_{KI}}$ und die zugehörigen relativen Abweichungen Δ_{rel} mit $\Delta_{rel} = a_{0_{KI}}(Exp.) - a_{0_{KI}}(Gl.) / a_{0_{KI}}(Exp.)$

	$a_{0_{KI}} \cdot 10^7$	$a_{0_{KI}} \cdot 10^7$	Δ_{rel}	$a_{0_{KI}} \cdot 10^7$	Δ_{rel}
	Exp.	Gl. (98)		Gl. (101)	
Substanz	$[m^2/s]$	$[m^2/s]$	$[\%]$	$[m^2/s]$	$[\%]$
R32	2,325	1,998	14,06	2,561	-10,15
R125	2,077	2,070	0,34	1,794	13,63
R143a	2,441	2,450	-0,37	2,211	9,42
R410A	2,185	1,992	8,83	2,227	-1,92
R507A	2,217	2,183	1,53	2,025	8,66

Jany [21] verwendet bei der Entwicklung seiner Gleichung für die kritische Amplitude deshalb einen allgemeingültigen Ansatz für die Wärmeleitfähigkeit von siedenden Flüssigkeiten bei Umgebungsdruck. Mit diesem Ansatz von **Badea** [105], der Dalton'schen Dampfdruck- und der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung erhält **Jany** eine einfache Gleichung für die kritische Amplitude der Form

$$a_{0_{KI}} = c_J \cdot M^{\frac{1}{3}} \cdot \rho_c^{-\frac{5}{6}} \quad (98)$$

mit der Molmasse M , der kritischen Fluidichte ρ_c und dem Proportionalitätsfaktor c_J . Als Mittelwert verschiedener Substanzen gibt **Jany** für den Faktor c_J den Wert

$$c_J = (8,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \left[\frac{mol^{\frac{1}{3}} \cdot kg^{\frac{1}{2}}}{m^{\frac{1}{2}} \cdot s} \right] \quad (99)$$

an. In Tabelle 30 sind für die untersuchten Substanzen der vorliegenden Untersuchung die mittels Regression berechneten Amplituden (Exp.) und die mit Gleichung (98) berechneten Werte aufgelistet. Zudem ist in der Tabelle die relative Abweichung Δ_{rel} beider Werte eingetragen.

Mit Ausnahme der Substanzen R32 und R410A zeigen beide Werte

für die untersuchten Kältemittel sehr gute Übereinstimmung und liegen innerhalb $\pm 2\%$. Die größte Abweichung tritt mit 14% für R32 auf, während die Werte bei R410A um 8% voneinander abweichen. Auch **Kruppa** [28] verwendet zur Berechnung der kritischen Amplitude eine allgemeingültige Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit λ'_{1bar} von siedender Flüssigkeit bei Umgebungsdruck. **Kruppa** vermutet, daß das Verhältnis der Temperaturleitfähigkeit siedender Flüssigkeit zur kritischen Amplitude dem kritischen Realgasfaktor Z_c entspricht, und zwar mit

$$\frac{a'_{1bar}}{a_{0KI}} = Z_c = \frac{p_c \cdot M}{R \cdot \rho_c \cdot T_c} \quad (100)$$

Mit der universellen molaren Gaskonstante $R = 8,314471 \text{ J/mol K}$, der Molmasse M , den kritischen Daten und der Temperaturleitfähigkeit siedender Flüssigkeit bei Umgebungsdruck a'_{1bar} kann die kritische Amplitude anhand von Gleichung (100) berechnet werden. Für die Wärmeleitfähigkeit siedender Flüssigkeit bei Umgebungsdruck λ'_{1bar} verwendet **Kruppa** einen Ansatz von **Pachaiyappan** [105]. Mit diesem Ansatz und Gleichung (73) berechnet sich die kritische Amplitude zu:

$$a_{0KI} = \frac{a'_{1bar}}{Z_c} = c_K \cdot \frac{T_c^{\frac{3}{2}} \cdot \Delta h_{1bar}^{\frac{1}{2}} \cdot R \cdot \rho_c}{T_{1bar}^{\frac{1}{2}} \cdot \rho'_{1bar}^{\frac{1}{3}} \cdot p_c \cdot M^{\frac{2}{3}}} \quad (101)$$

Mit der Verdampfungsenthalpie Δh_{1bar} bei Umgebungsdruck und der Konstanten c_K

$$c_K = 2,28 \cdot 10^{-10} \quad \left[kmol^{\frac{1}{3}} \right] \quad (102)$$

kann mit Gleichung (101) die kritische Amplitude berechnet werden. Für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen sind in Tabelle 31 die relevanten Stoffgrößen siedender Flüssigkeit bei Umgebungsdruck aufgelistet. Die daraus berechneten kritischen Amplituden sind zusammen mit den zugehörigen relativen Abweichungen in Tabelle 30 eingetragen.

Mit Ausnahme von R32 und R410A verschlechtern sich die Abweichungen der kritischen Amplituden mit dem Ansatz von **Kruppa**

Tabelle 31: Stoffgrößen der untersuchten Kältemittel am Siedepunkt bei Umgebungsdruck (1 bar)

Substanz	Z_c [–]	T_{1bar} [K]	ρ'_{1bar} [kg/m ³]	Δh_{1bar} [kJ/kg]	$a'_{1bar} \cdot 10^8$ [m ² /s]
R32	0,243	221,24	1214	382,1	6,214
R125	0,272	224,74	1516	164,1	4,872
R143a	0,253	225,65	1169	227,3	5,596
R410A	0,251	221,29	1352	271,7	5,589
R507A	0,259	225,77	1320	196,2	5,254

Quelle: NIST Refprop-Database [60]

im Vergleich zur Gleichung von **Jany**. Mit einer Abweichung von -2% zeigt nur der mit Gleichung (101) berechnete Wert von R410a gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten kritischen Amplitude. Für alle anderen Substanzen liegen die Abweichungen im Bereich von $\pm 10\%$.

Problematisch bei der Entwicklung von genauen Berechnungsansätzen für die kritische Amplitude ist die Ungenauigkeit, die bei der Berechnung der Amplitude während der Kurvenanpassung auftritt. Wie in Abb. 46 am Beispiel von R125 verdeutlicht wird, verändert sich der Wert der Amplitude bei der Regression in Abhängigkeit vom gewählten Temperaturbereich. Wird bei der Anpassung von Gleichung (82) an die Meßwerte der gesamte Datenbestand der kritischen Isochore berücksichtigt, in diesem Fall bis zu einer Temperatur von $\tau \approx 0,09$, beträgt der Wert der kritischen Amplitude $2,077 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (vgl. Tabelle 30). Dieser Wert verändert sich bei bereichsweiser Anpassung der Daten. Wird als Obergrenze des Auswertbereichs die Temperatur $\tau = 2 \cdot 10^{-3}$ definiert, so verringert sich der Wert der kritischen Amplitude um ca. 12% . Eine gesicherte Beurteilung der vorgestellten Berechnungsmethoden für die kritische Amplitude ist daher mit den vorliegenden Datensätzen nicht möglich.

Die direkte Bestimmung der kritischen Amplitude in Form von präzi-

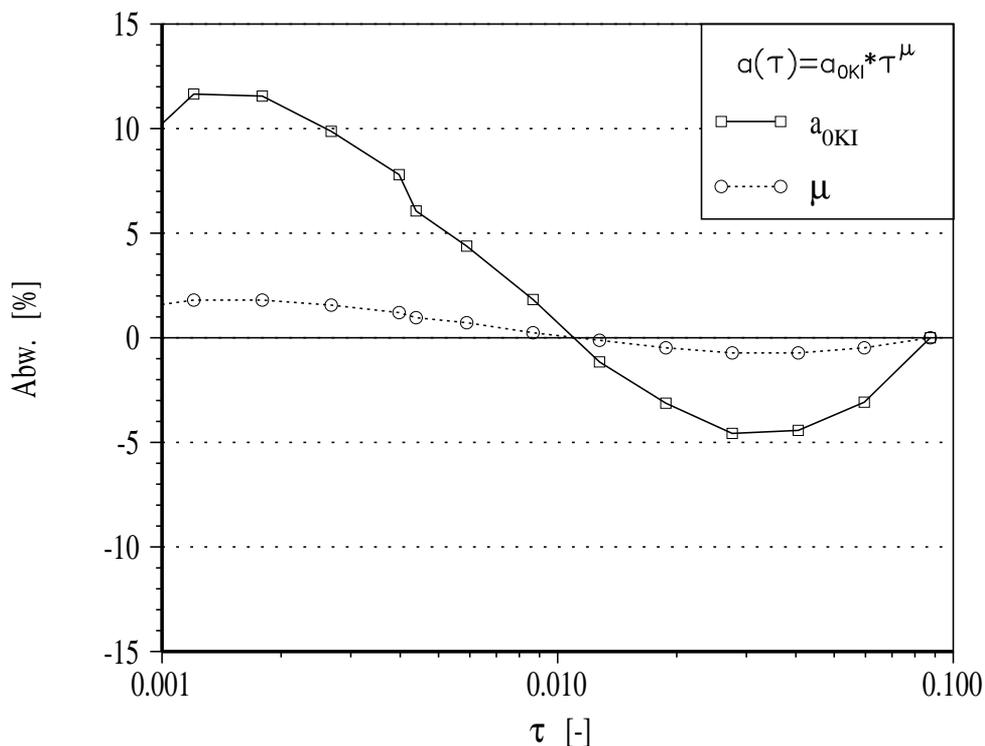


Abb. 46: *Abhängigkeit der Koeffizienten a_{0KI} und μ aus Gl. (82) vom gewählten Temperaturbereich während der Auswertung. Im dargestellten Fall wurde die bereichsweise Kurvenanpassung für R125 durchgeführt*

sen Messungen der Temperaturleitfähigkeit bei einer Temperatur von $\tau = 1$ könnte dieses Problem beseitigen. Die in dieser Arbeit verwendete Versuchsanlage ist jedoch für diesen hohen Temperaturbereich nicht ausgelegt. Zudem ist fraglich, ob Gleichung (82) bei dieser Temperatur noch Gültigkeit besitzt und die gemessene Temperaturleitfähigkeit tatsächlich dem Wert der kritischen Amplitude entspricht.

5 Zusammenfassung

Die Temperaturleitfähigkeit von Fluiden nimmt mit Annäherung an den kritischen Punkt um mehrere Zehnerpotenzen ab, da sie wie andere Gleichgewichts- und Transportgrößen am kritischen Punkt ein singuläres Verhalten aufweist. Im nahekritischen Bereich kann das singuläre Verhalten entlang der kritischen Isochore mit einem einfachen Potenzgesetz beschrieben werden. Nach der Universalitätshypothese ist der kritische Exponent stoffunabhängig, und stoffspezifische Eigenschaften werden ausschließlich in der Amplitude des Potenzgesetzes berücksichtigt. Der mit der Theorie berechnete Wert des kritischen Exponenten konnte mit Experimenten nicht bestätigt werden, wofür in der Literatur verschiedene Erklärungen zu finden sind. Zur Klärung bestehender Fragen und für die weitere Erforschung der kritischen Phänomene fluider Systeme ist ein umfangreicher Bestand an präzisen Stoffdaten für viele unterschiedliche Substanzen eine wichtige Voraussetzung.

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit soll der Datenbestand der Temperaturleitfähigkeit im erweiterten Zustandsbereich um den kritischen Punkt für die reinen Kältemittel R32, R125, R143a und für die Kältemittelgemische R410A bzw. R507A erweitert und ergänzt werden. In Hinblick auf das Ozonloch und den Treibhauseffekt wurden diese alternativen Kältemittel als Versuchsfluide ausgewählt. Da diese chlorfreien Substanzen in der Industrie bisher kaum Verwendung fanden und diese jetzt an Bedeutung gewinnen, besteht vor allem bei den schwer zu messenden Transportgrößen dieser Kältemittel ein großes Interesse an Meßdaten.

Als optisches Meßverfahren wurde die Dynamische Lichtstreuung (Photonenkorrelationsspektroskopie) verwendet, mit der die Temperaturleitfähigkeit ohne aufwendige Kalibrierungen und Korrekturen gemessen werden kann. Aus zweierlei Gründen wird diese Meßmethode besonders im Bereich um den kritischen Punkt zur Messung der Temperaturleitfähigkeit eingesetzt: Durch die mit Annäherung an den kritischen Punkt ansteigenden Dichtefluktuationen besitzt das vom Fluid gestreute Licht in diesem Zustandsbereich ho-

he Intensität. Gleichzeitig steigt die Abklingkonstante am kritischen Punkt durch die stark abfallende Temperaturleitfähigkeit an. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist deshalb in diesem Zustandsbereich maximal. Da sich das Fluid im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, werden die Meßergebnisse nicht durch dynamische Temperaturlausbreitung und Konvektion beeinflusst, was vor allem im nahekritischen Gebiet zu großen Fehlern führen kann.

In dieser Arbeit wurde die Temperaturleitfähigkeit der Versuchsfluide systematisch in der weiten Umgebung um den kritischen Punkt untersucht. Messungen wurden in einem Zustandsbereich durchgeführt, der in Form der reduzierten Temperaturdifferenz $\tau = (T - T_c)/T_c$ und der reduzierten Dichtedifferenz $\sigma = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ mit $-5 \cdot 10^{-2} \leq \tau \leq 1 \cdot 10^{-1}$ und $-0,8 < \sigma < 1,1$ definiert ist. Im nahekritischen Gebiet, gekennzeichnet durch hohe Intensitäten des Streulichts, wurde das homodyne Meßverfahren eingesetzt; in Bereichen geringer bzw. hoher Dichten wurde das heterodyne Verfahren verwendet.

Zwei wichtige Neuerungen wurden bei der Modifikation der verwendeten Anlage eingeführt, um die Genauigkeit der Versuchsanlage zu verbessern. Ein polarisationserhaltender Lichtleiter wurde in den Aufbau integriert, um den Referenzstrahl zu realisieren. Bei geringem Justieraufwand kann so das Intensitätsverhältnis von Streulicht des Fluids zum lokalen Oszillator sehr präzise eingestellt werden. Die Erfassung und Auswertung der Meßdaten wurde neu konzipiert und dafür spezielle Auswertalgorithmen entwickelt.

Neben der Temperaturleitfähigkeit bestehen die gemessenen Datensätze aus Temperatur und Druck, um den Zustand des Fluids präzise definieren zu können. Mit einer speziell für diesen Versuchsaufbau konzipierten vollautomatischen Kalibrieranlage wurde die absolute Genauigkeit der Temperatursensoren regelmäßig überprüft. Als zusätzliche Größe wurde die Brechzahl gemessen und aus dieser die Fluidichte berechnet. Die gemessenen Dampfdruckkurven und Fluidichten wurden mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen, um die Genauigkeit der Versuchsanlage zu überprüfen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde die Konsistenz der gemessenen

Zustandsdaten durch die gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten bestätigt.

Um das Verhalten der Temperaturleitfähigkeit für alle Substanzen universell beschreiben zu können, wurden die Meßwerte mit der kritischen Amplitude normiert. Diese wurde für jedes Fluid durch Anpassung der gemessenen Temperaturleitfähigkeit entlang der kritischen Isochore an ein einfaches Potenzgesetz berechnet. Die Exponenten der angepaßten Potenzgesetze zeigen gute Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur. Zwei Ansätze wurden vorgestellt, mit denen die kritische Amplitude direkt aus molekularen Stoffeigenschaften abgeschätzt werden kann.

Zur Beschreibung der Dampfdrücke, der Brechzahlen und der Dichten wurden einfache Korrelationsgleichungen angegeben, die eine Berechnung dieser Größen im gesamten untersuchten Zustandsbereich ermöglichen. Für die Temperaturleitfähigkeit wurde eine einfache Gleichung mit sechs Koeffizienten entwickelt, die ihr singuläres Verhalten am kritischen Punkt berücksichtigt. Im gesamten untersuchten Zustandsbereich ist mit diesem Ansatz die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit als Funktion von Temperatur und Dichte möglich. Die Temperaturleitfähigkeit entlang beider Äste der Koexistenzkurve kann mit den vorgestellten Gleichungen sowohl als Funktion der Temperatur sowie als Funktion der Dichte berechnet werden. In Verbindung mit den Ergebnissen anderer Autoren sollen die Meßdaten dieser Arbeit als Basis für die Entwicklung präziser Berechnungsansätze der Temperaturleitfähigkeit dienen.

Literatur

- [1] K. Watanabe, International Research Effort on New Refrigerants Iea Annex 18, *Paper presented at the Workshop: Thermophysical Properties of Environmentally Acceptable Refrigerants (PROTECT), Ericeira, Portugal, 1992.*
- [2] Bitzer K hlmaschinenbau GmbH, K ltemitteldaten von FCKW-Alternativen, *K ltemittel Report 8*, S. 28–29, 1999.
- [3] K.G. Wilson, Renormalization Group and Critical Phenomena, *Phys. Rev.*, Jgg. 4, S. 3174–3205, 1971.
- [4] J.B. Lastovka, Light Mixing Spectroscopy and the Spectrum of Light Scattered by Thermal Fluctuations in Liquids, *Dissertation, Massachusetts Institute of Technology*, 1967.
- [5] B.J. Berne und R. Pecora, Dynamic Light Scattering, *John Wiley, New York*, Jgg. 45, 1967.
- [6] B. Chu, Laser Light Scattering, *Academic Press*, Jgg. 45, 1974.
- [7] H.Z. Cummins, Light Scattering Spectroscopy of Critical Phenomena, *Critical Phenomena, M.S. Green (Hrsg.), Academic Press, New York*, 1971.
- [8] H.Z. Cummins und E.R. Pike, Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy, *Plenum Press, New York*, 1974.
- [9] R. Pecora, Dynamic Light Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy, *Plenum Press, New York*, 1985.
- [10] M. Fixmann, Molecular Theory of Light Scattering, *Journal of Chemical Physics*, Jgg. 23, No. 11, S. 2074–2079, 1955.
- [11] R. Zwanzig, Time-correlation Functions and Transport Coefficients in Statistical Mechanics, *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, Jgg. 16, S. 67–102, 1965.

- [12] G.J. Gabriel, Microscopic Theory of Rayleigh Scattering, *Physical Review A*, Jgg. 8, No. 2, S. 963–990, 1973.
- [13] M. Smoluchowski, Molekular-Kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustand sowie einiger verwandter Erscheinungen, *Ann. der Phys.*, Jgg. 25, S. 205–226, 1908.
- [14] A. Einstein, Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes, *Ann. der Physik IV*, Jgg. 33, S. 1275–1298, 1910.
- [15] L. Onsager, Reciprocal Relations in Irreversible Processes I + II, *Phys. Rev.*, Jgg. 37+38, S. 405–426, 2265–2279, 1931.
- [16] R.D. Mountain, Spectral Distribution of Scattered Light in a Simple Fluid, *Rev. of Modern Physics*, Jgg. 38, No. 1, S. 205–214, 1966.
- [17] R.D. Mountain und J.M. Deutch, Light Scattering from Binary Solutions, *J. of Chemical Physics*, Jgg. 50, No.3, S. 1103–1108, 1969.
- [18] G. Wu, Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten in binären Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie, *Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum*, 1986.
- [19] A.J.F. Siegert, *MIT Rad Lab. Rep. No 465*, 1945.
- [20] N.C. Ford und G.B. Benedek, Observation of the Spectrum of Light Scattered from a Pure Fluid near its Critical Point, *Physical Review Letters*, Jgg. 15, S. 649–653, 1965.
- [21] P. Jany, Die Temperaturleitfähigkeit reiner Fluide im weiten Zustandsbereich um den kritischen Punkt, *Dissertation TU-München*, 1986.
- [22] J.B. Benedek, Polarisation matiere et rayonnement, Livre de jubile en l'honneur du Professeur Kastler, *Presses Univ. de France*, S. 49–84.

- [23] C.J. Oliver, Correlation Techniques, *in: Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Jgg. , S. 151–224, 1974.
- [24] V. Degiorgio und L.B. Lastovka, Intensity-Correlation Spectroscopy, *Physical Review A*, Jgg. 4, No. 5, S. 2033–2050, 1971.
- [25] L. Sachs, Angewandte Statistik, *Springer-Verlag, Berlin*, 1978.
- [26] W. Grabner, F. Vesely, und G. Benesch, Rayleigh Linewidth Measurements on Polar Liquids in the Critical Region, *Physical Review A*, Jgg. 18, S. 2307–2314, 1978.
- [27] D.M. Kim, D.L. Henry, und R. Kobayashi, Effects of Density Gradients on Measurements of the Decay Rate of Spontaneous Density Fluctuations in Fluids near the Critical Point, *Phys. Rev. A*, Jgg. 10, S. 1808–1817, 1974.
- [28] B. Kruppa, Die Temperaturleitfähigkeit alternativer Kältemittel in einem weiten Temperatur- und Dichtebereich, *Dissertation, TU-München*, 1993.
- [29] J. Straub, Dichtemessungen am kritischen Punkt mit einer optischen Methode bei reinen Stoffen und Gemischen, *Dissertation, TU-München*, 1965.
- [30] M.R. Moldover, Visual Observation of the Critical Temperature and Density: CO₂ and C₂H₄, *J. of Chem. Phys.*, Jgg. 61, S. 1766–1778, 1974.
- [31] W. Rathjen, Experimentelle Untersuchung zur Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner Fluide vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt, *Dissertation, TU-München*, 1978.
- [32] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, *CRC-Press*, Jgg. 55, S. E–223, 1975.
- [33] H.A. Lorentz, Über die Beziehung zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte, *Ann. der Physik und Chemie*, Jgg. 9, S. 641–665, 1880.

- [34] L. Lorenz, Über die Refraktionskonstante, *Ann. der Physik und Chemie*, Jgg. 11, S. 70–103, 1880.
- [35] B. Widom, Equation of state in the neighbourhood of the critical point, *J. Chem. Phys.* 43, Jgg. 11, S. 3898–3905, 1965.
- [36] R.B. Griffiths, Ferromagnets and simple fluids near the critical point: some thermodynamic inequalities, *J. Chem. Phys.*, Jgg. 43, S. 1958–1968, 1965.
- [37] J.W. Essam und M.E. Fisher, Pade approximant studies of the lattice gas and Ising ferromagnet below the critical point, *J. Chem. Phys.*, Jgg. 38, S. 802–812, 1963.
- [38] J. Straub, Kritische Phänomene in Fluiden, *Habilitationsschrift*, TU-München, 1977.
- [39] J.F. Nicoll und P.C. Albright, Crossover functions by renormalisation-group matching: Three-loop results, *Phys. Rev. B*, Jgg. 31, S. 4576–4589, 1985.
- [40] M.A. Anisimov, Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals, *Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia*, 1991.
- [41] A. Haupt, Messung der isochoren Wärmekapazität am kritischen Punkt eines reinen Fluids unter Schwerelosigkeit, *Dissertation*, TU-München, 1997.
- [42] J.C. Le Guillou und J. Zinn-Justin, Critical Exponents from Field Theory, *Phys. Rev. B*, Jgg. 21, S. 3976–3998, 1980.
- [43] J.V Sengers, Transport properties of fluids near critical points, *Int. J. Thermophysics*, Jgg. 6, S. 203, 1985.
- [44] J.V Sengers und P.H. Keyes, Scaling of the Thermal Conductivity near the Gas-Liquid Critical Point, *Phys. Rev. Letters*, Jgg. 26, S. 70–73, 1971.
- [45] H.L. Swinney und H.Z. Cummins, Thermal Diffusivity of CO₂ in the critical Region, *Phys. Rev.*, Jgg. 171, S. 152–160, 1968.

- [46] P. Braun, D. Hammer, W. Tscharnuter, und P. Weinzierl, Rayleigh scattering by SF₆ in the critical region, *Phys. Lett. A*, Jgg. 32, S. 390–391, 1970.
- [47] D.L. Henry, H.L. Swinney, und H.Z. Cummins, Rayleigh linewidth in Xenon near the critical point, *Phys. Rev. Lett.*, Jgg. 25, S. 1170–1173, 1970.
- [48] B. Maccabee und J.A. White, Supercritical correlation length of carbon dioxide along the critical isochore, *Phys. Rev. Lett*, Jgg. 27, S. 495–498, 1971.
- [49] G.T. Feke, J.B. Lastovka, und G.B. Benedek, Spectrum and intensity of light scattering from SF₆ along the coexistence curve, *Opt. Comm.*, Jgg. 7, S. 13–17, 1973.
- [50] B.J. Ackerson und G.C. Straty, Rayleigh scattering from methane, *J. Chem. Phys.*, Jgg. 69, S. 1207–1212, 1978.
- [51] R.F. Chang und T. Doiron, Decay rate of critical fluctuations in carbon dioxide - ethane mixtures near the critical line, *Proc. 8'th Symposium. Thermophys. Prop.*, S. 458–462, 1981.
- [52] R. Tufeu, A. Letaief, und B. Le Neindre, Turbidity, thermal diffusivity and thermal conductivity of Ammonia along the critical isochore, *Proc. 8'th Symp. Thermophys. Prop.*, S. 451–457, 1981.
- [53] E. Reile, Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner Fluide und binärer Gemische mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung in der weiteren Umgebung des kritischen Punktes, *Dissertation, TU-München*, 1981.
- [54] J.V Sengers, Transport processes near the critical point of gases and binary liquids in the hydrodynamic regime, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, Jgg. 74, S. 234–249, 1972.
- [55] F.J. Wegner, Corrections to Scaling Laws, *Phys. Rev. B.*, Jgg. 5, No.11, S. 4529–4536, 1972.

- [56] J. Ahrendts und H.D. Baehr, Die Anwendung nichtlinearer Regressionsverfahren bei der Aufstellung thermodynamischer Zustandsgleichungen, *Forschung Ing.-Wes.*, Jgg. 45, S. 51–66, 1979.
- [57] D. W. Marquardt, An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters, *Soc. Ind. Appl. Math J.*, Jgg. 11, S. 431–441, 1963.
- [58] R. Tillner-Roth und H. D. Baehr, An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1, 1, 1, 2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) covering temperatures from 170 K to 455 K at pressures up to 70 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Jgg. 23, S. 657–729, 1994.
- [59] M. J. Assael, Y. Nagasaka, C. A. Nieto de Castro, R. A. Perkins, K. Ström, E. Vogel, und W. A. Wakeham, Status of the Round Robin on the Transport Properties of R134a, *Int. J. of Thermophysics*, Jgg. 16, S. 63–78, 1995.
- [60] M.O. McLinden, W.M. Haynes, J.T.R. Watson, und K. Watanabe, A Survey of Current Worldwide Research on the Thermophysical Properties of Alternate Refrigerants, *National Institute of Standards and Technology. Database 'Refprop'*, Jgg. 45, 1994.
- [61] R. Krauss et al, Transport Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a), *International Journal of Thermophysics*, Jgg. 14, S. 951–988, 1993.
- [62] J. Straub, L. Eicher, und A. Haupt, Dynamic temperature propagation in a pure fluid near its critical point observed under microgravity during the German Spacelab Mission D-2, *Phys. Rev. E*, Jgg. 51, No.6, S. 5556–5563, 1995.
- [63] P.F. Malbrunot et al., Pressure-volume-temperature behavior of difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 13, No. 1, 1968.

- [64] R.R. Singh, E.A.E. Lund, und I.R. Shankland, *Proceedings of the CFC and Halon International Conference, Baltimore, MD, Dec 3-5*, Jgg. , 1991.
- [65] M. Fukushima, *Proc. of the 14th Japan Symposium on Thermophysical Properties*, S. 267.
- [66] Y. Higashi, Critical parameters for HFC134a, HFC32 and HFC125, *Int. J. Refrig.*, Jgg. 17, No. 8, S. 524–531, 1994.
- [67] C.D. Holcomb, V.G. Nissen, L.J. Van Poolen, und S.L. Outcalt, *Fluid Phase Equilibrium*, 1993.
- [68] J. W. Schmidt und M. R. Moldover, Alternative Refrigerants CH₂F₂ and C₂H₅F: Critical Temperature, Refractive Index, Surface Tension, and Estimates of Liquid, Vapor, and Critical Densities, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 39, S. 39–44, 1994.
- [69] S. Kuwabara, H. Aoyama, H Sato, und K. Watanabe, Vapor-Liquid Coexistence Curves in the Critical Region and the Critical Temperatures and Densities of Difluoromethane and Pentafluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 40, S. 112–116, 1995.
- [70] M. Nagel und K. Bier, Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R32, R125 and R134a, *Int. J. Refrig.*, Jgg. 18 No.8, S. 534–543, 1995.
- [71] Solvay Fluor und Derivate GmbH, Solkane Refrigerant Software (Version 1.0), 1996.
- [72] E.I. Du Pont de Nemours & Co., *Unpublished Data*, 1974.
- [73] L.C. Wilson et al., Thermophysical Properties of HFC-125, *Fluid Phase Equilibria*, Jgg. 80, S. 167–177, 1992.
- [74] M. Fukushima und S. Ohtoshi, Thermodynamic Properties of HFC-125, *Proc. of the 13th Japan Symposium on Thermophysical Properties, Akita*, S. 49–52, 1992.

- [75] D. R. Defibaugh und G. Morrison, Compressed Liquid Densities and Saturation Densities of Pentafluoroethane (R125), *Fluid Phase Equilibria*, Jgg. 80, S. 157–166, 1992.
- [76] W. H. Mears et al., Thermodynamic properties of halogenated ethanes and ethylenes, *Industrial and engineering chemistry*, Jgg. 47 (7), S. 1449–1454, 1955.
- [77] D. Arnaud, S. Macaudiere, L. Niveau, und S. Wosinski, Propriétés thermodynamiques d'un nouveau fluide frigorigène (le 1,1,1 trifluoroethane HFA-143a), *18th Int. Congress Refrig.*, Montreal, S. 664–668, 1991.
- [78] M. Fukushima, Measurements of vapor pressure, vapor-liquid coexistence curve and critical parameters of HFC-143a, *Trans. JAR*, Jgg. 10 (1), S. 87–93, 1993.
- [79] H. Wang, Y. Ma, C. Lu, und Y. Tian, Experimental study on HFC 143a's vapour pressure and critical parameters, *Beijing Gongcheng Rewuli Xuebao*, Jgg. 14, S. 122–124, 1993.
- [80] Y. Higashi und T. Ikeda, Critical parameters for 1,1,1-trifluoroethane (R143a), *Fluid Phase Equilibria*, Jgg. 125, S. 139–147, 1996.
- [81] J. W. Schmidt, E. Carrillo-Nava, und M. R. Moldover, Partially halogenated hydrocarbons CHFCl-CF_3 , $\text{CF}_3\text{-CH}_3$, $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-O-CHF}_2$: critical temperature, refractive indices, surface tension and estimates of liquid, vapor and critical densities, *Fluid Phase Equilibria*, Jgg. 122, S. 187–206, 1996.
- [82] M. Nagel und K. Bier, Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R125, R143a and R134a, *Int. J. Refrig.*, Jgg. 19 No.4, S. 264–271, 1996.
- [83] R.S. Basu und D.P. Wilson, Thermophysical Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a), *International Journal of Thermophysics*, Jgg. 10, S. 591–604, 1989.

- [84] S.L. Outcalt und M.O. McLinden, Equations of State for the Thermodynamic Properties of R32 (Difluoromethane and R125 (Pentafluoroethane), *Int. J. of Thermophysics*, Jgg. 1, S. 79–89, 1995.
- [85] L.A. Weber und A.M. Silva, Measurements of the Vapor Pressures of Difluoromethane, 1-Chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane, and Pentafluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 39, S. 808–812, 1994.
- [86] D. R. Defibaugh, G. Morrison, und L.A. Weber, Thermodynamic Properties of Difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 39, S. 333–340, 1994.
- [87] J.V. Widiatmo, H. Sato, und K. Watanabe, Saturated-Liquid Densities and Vapor Pressures of 1,1,1-Trifluoroethane, Difluoromethane and Pentafluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 39, S. 304–308, 1994.
- [88] T. Sato, H. Sato, und K. Watanabe, PVT Property Measurements for Difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 39, S. 851–854, 1994.
- [89] L.A. Weber und R.H. Goodwin, Ebulliometric Measurements of the Vapor Pressure of Difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 38, S. 254–256, 1993.
- [90] M.S. Zhu und B.X. Wang, Vapor Pressure of Difluoromethane(HFC-32), *Int. J. of Thermophysics*, Jgg. 14, S. 1221–1227, 1993.
- [91] H.W. Xiang und L.C. Tan, A New Vapor Pressure Equation, *Int. J. of Thermophysics*, Jgg. 15, S. 711–727, 1994.
- [92] O.B. Tsvetkov, A.V. Kletski, Y.A. Laptev, A.J. Asambaev, und I.A. Zausaev, Thermal Conductivity and PVT Measurements of Pentafluoroethane (Refrigerant R125), *Int. J. of Thermophysics*, Jgg. 16, No. 5, S. 1185–1192, 1995.

- [93] C. Piao und M. Noguchi, An Equation of State for Pentafluoroethane (HFC-125), *Fluid Phase Equilibria*, Jgg. 125, S. 45–54, 1996.
- [94] K. Oguchi, A. Murano, K. Omata, und N. Yada, Experimental Study of PVT Properties of HFC-125 (CHF_2CF_3), *Int. J. of Thermophysics*, Jgg. 17, No. 1, S. 55–64, 1996.
- [95] F. Ye, H. Sato, und K. Watanabe, Gas-Phase PVT Properties and Vapor Pressures of Pentafluoroethane (HFC-125) Determined According to the Burnett Method, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 40, S. 148–152, 1995.
- [96] T. Takagi, Ultrasonic Speeds in Compressed Liquid and Vapor Pressures for Pentafluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 41, S. 1325–1328, 1996.
- [97] S.L. Outcalt und M.O. McLinden, An Equation of State for the Thermodynamic Properties of R143a (1,1,1-Trifluoroethane), *Int. J. of Thermophysics*, Jgg. 18, No. 6, S. 1445–1463, 1997.
- [98] G. Giuliani, S. Kumar, P. Zazzini, und F. Polonara, Vapor Pressure and Gas Phase PVT Data and Correlation for 1,1,1-Trifluoroethane (R143a), *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 40, S. 903–908, 1995.
- [99] H. Zhang, H. Sato, und K. Watanabe, Vapor Pressures, Gas-Phase PVT Properties, and Second Virial Coefficients for 1,1,1-Trifluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 40, S. 887–890, 1995.
- [100] L.A. Weber und D.R. Defibaugh, Vapor Pressures and PVT Properties of the Gas Phase of 1,1,1-Trifluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 41, S. 1477–1480, 1996.
- [101] I. Hädrich, The Lorentz-Lorenz Function of Five Gaseous and Liquid Saturated Hydrocarbons, *Appl. Phys.*, Jgg. 7, S. 209–213, 1975.

- [102] J.M.H. Levelt Sengers und J.V. Sengers, Perspectives in Statistical Physics, *Raveche, H.J. North-Holland: Amsterdam*, S. chapter 14, 1981.
- [103] D.R. Defibaugh und M.R. Moldover, Compressed and Saturated Liquid Densities for 18 Halogenated Organic Compounds, *J. Chem. Eng. Data*, Jgg. 42, S. 160–168, 1997.
- [104] C. Yokoyama und S. Takahashi, Saturated liquid densities of 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane (HCFC-123), 1,2-dichloro-1,2,2-trifluoroethane (HCFC-123a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) and 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), *Fluid Phase Equilibria*, Jgg. 67, 1991.
- [105] Pachaiyappan, in: G. Latini, M. Pacetti: The Thermal Conductivity of Liquids - A Critical Survey, *Thermal Conductivity 15, Plenum Press, New York*, S. 245–251, 1978.
- [106] G. Picker, Entwicklung von Hard- und Software zur PC gestützten Meßwerterfassung eines Photonenkorrelationsexperiments, *Semesterarbeit am Lehrstuhl A für Thermodynamik, TU-München*, 1989.

A Auflistung der Anlagenkomponenten

Komponente	Hersteller (Modell)	Bemerkung
Druck- und Temperaturerfassung		
Referenz-Thermometer	Rosemount (162D)	Pt25; 4-Leiterschaltung
Präzisions-Öldruckwaage	Dreyer, Rosenkranz & Droop (5829)	Genauigkeit < 5 mbar
Temperatursensoren	E&S Metronic	Pt100; 4-Leiter; Tol. DIN 43760
Drucksensor	Kistler (4045A200 / SN 276769)	piezoresistiv; 0 – 20 MPa Auflösung: 0,7 mV/bar bei $I = 1 \text{ mA}$
Digistant	Burster Präzisionstechnik (6424)	$I = 1 \text{ mA}$; $\Delta I_{max} = 50 \text{ pA/a}$
Multimeter	Hewlett Packard (3457A)	Auflösung: 0,1 μV
Meßstellenumschalter	Prema (6000)	20 Kanäle
Regelung		
Regelrechner	Hewlett Packard (Vectra ES/12)	80286 / 33 MHz
Regelprogramm	G. Picker & B. Kruppa [28]	PI-Regelalgorithmus
DA-Wandler	Oltronix (Buspac)	Steuerung der Netzgeräte
Netzgeräte	Oltronix (B60-15R)	3 Stück
Heizkreis-Steuereinheit	Eigenbau B. Kruppa [28]	Verteilung der elekt. Leistung auf die einzelnen Heizleiter
Heizleiter	Philipps (9404 000 09411)	8 Stück
Laser		
Argon-Ionen Laser	Spectra Physics (2020)	Kohärenzlänge $\approx 5 \text{ m}$ (mit Etalon)
Etalon	Spectra Physics (589-13)	$\lambda = 514,5 \text{ nm}$; $\Delta\lambda/\lambda < 0.001 \%$
optische Komponenten (PKS-Aufbau)		
Strahlteiler	Spindler & Hoyer (33 5510)	Reflexionsgrad: 10 / 20 / 50 %
Lichtfilter	Spindler & Hoyer (33 5651)	2 Polarisatoren pro Lichtfilter
Strahlaufweiter	Spindler & Hoyer (03 8654)	Aufweitung: 16x; $d = 30 \text{ mm}$
Fokussierlinse 1	Spindler & Hoyer (03 2593)	Achromat $f = 500 \text{ mm}$
Fokussierlinse 2	Spindler & Hoyer (03 2585)	Achromat $f = 1000 \text{ mm}$
Blende 1	Melles Griot	
Blende 2	Eigenbau	$d = 1,2 / 1,0 / 0,8 / 0,4 \text{ mm}$
PM-Objektiv	Tamron	$f = 105 \text{ mm}$; 1 : 2,5
Einkoppeloptik	Spindler & Hoyer (16 3004)	Asphärischer Einkoppler
Lichtleiter	Spindler & Hoyer (15 3003)	PM-HL488-Faser (OZ Optics LTD)
Auskoppeloptik	Spindler & Hoyer (16 9004)	Fokussierkollimator; $d = 4 \text{ mm}$
optische Komponenten (Brechungsindexmessung)		
Mattscheibe	Spindler & Hoyer (39 0029)	durchbohrt und drehbar gelagert
Spaltblende	Spindler & Hoyer (03 6105)	
Zylinderlinse	Spindler & Hoyer (03 1835)	$f = 200 \text{ mm}$; plankonvex
Prisma		
Autokollimator	J.D. Möller Wedel / Holst.	10,7/300
Meßdatenerfassung und -auswertung		
Photomultiplier	Malvern (EMI 9863)	Blende 3 & Interferenzfilter bzw. Vorverst. & Discr. (PAD) integriert
Netzgerät für PM	Knott Elektronik (NUB BN 601)	1,65 kV; hochstabilisiert
Korrelator	Malvern (7032)	8-Bit; Sampletime (ST) $\geq 50 \text{ ns}$ Delay: 16-4096 ST's
Meßrechner	IBM-kompatibel / Intel Prozessor	128 Kanäle; 8 Offset-Kanäle
Meßprogramm	Semesterarbeit G. Picker [106]	80486 / 66 MHz
Auswertprogramm	P. Harms & M. Pitschmann	modifiziert im Rahmen dieser Arbeit siehe Kapitel 3.3.4

B Auflistung der Meßdaten

R32 Koex. / Flüssigphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
318,47	2,82	1,1737	867,8	55,030
328,91	3,59	1,1605	804,4	46,289
336,02	4,19	1,1500	753,6	37,484
340,87	4,66	1,1407	708,3	30,271
344,17	5,00	1,1331	671,1	24,321
346,42	5,24	1,1266	639,2	19,045
347,95	5,41	1,1212	612,5	14,195
348,99	5,53	1,1162	588,1	10,330
349,69	5,61	1,1119	567,0	7,589
350,20	5,67	1,1083	549,0	5,465
350,52	5,71	1,1054	534,9	4,053
350,73	5,73	1,1027	521,5	2,967
350,91	5,75	1,1004	509,7	2,103
351,01	5,76	1,0984	499,7	1,536
351,08	5,77	1,0969	492,6	1,093
351,13	5,78	1,0951	483,6	0,805
351,16	5,78	1,0942	478,9	0,621
351,19	5,79	1,0932	473,9	0,469
351,20	5,79	1,0925	470,7	0,356
351,21	5,79	1,0921	468,6	0,297
351,218	5,79	1,0918	466,8	0,241
351,223	5,79	1,0912	463,9	0,203

R32 Koex. / Gasphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
318,47	2,82	1,0157	81,2	98,445
328,91	3,59	1,0220	113,5	68,954
336,02	4,19	1,0284	146,3	47,106
340,87	4,66	1,0345	177,6	35,053
344,17	5,00	1,0399	204,9	25,459
346,42	5,24	1,0448	230,2	18,805
347,95	5,41	1,0492	252,4	13,331
348,99	5,53	1,0531	272,4	9,752
349,69	5,61	1,0569	291,3	7,094
350,20	5,67	1,0597	305,6	5,186
350,52	5,71	1,0624	319,3	3,818
350,73	5,73	1,0647	331,1	2,947
350,91	5,75	1,0667	341,2	2,165
351,01	5,76	1,0684	349,8	1,499
351,08	5,77	1,0699	357,0	1,126
351,13	5,78	1,0711	363,2	0,888
351,16	5,78	1,0721	368,3	0,687
351,19	5,79	1,0731	373,3	0,517
351,20	5,79	1,0740	377,9	0,408
351,21	5,79	1,0744	379,7	0,331
351,218	5,79	1,0752	384,0	0,283
351,223	5,79	1,0755	385,3	0,248

R32 Kritische Isochore				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
351,27	5,80	1,0834	425,3	0,087
351,29	5,80	1,0834	425,3	0,146
351,32	5,80	1,0834	425,3	0,226
351,34	5,81	1,0834	425,3	0,306
351,40	5,81	1,0834	425,3	0,433
351,47	5,82	1,0834	425,3	0,583
351,59	5,83	1,0834	425,3	0,791
351,75	5,85	1,0834	425,3	1,066
352,00	5,88	1,0834	425,3	1,474

R32 Kritische Isochore				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
352,33	5,93	1,0834	425,3	2,004
352,77	5,97	1,0834	425,3	2,661
353,64	6,08	1,0834	425,3	3,917
354,77	6,22	1,0834	425,3	5,388
356,42	6,43	1,0834	425,3	7,470
358,83	6,73	1,0834	425,3	10,410
362,41	7,18	1,0834	425,3	14,534
367,65	7,84	1,0834	425,3	19,572
375,32	8,83	1,0834	425,3	26,254

R32 unterkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
333,69	5,73	1,1618	810,5	50,236
333,69	5,19	1,1597	800,6	47,750
333,69	4,56	1,1568	786,6	44,280
333,69	4,29	1,1557	781,0	43,222
333,69	4,02	1,1544	774,7	41,217
333,69	3,99	1,1539	772,6	40,949
333,69	3,99	1,0262	135,0	53,947
333,69	3,64	1,0214	110,4	78,943
333,69	3,36	1,0187	96,2	97,632
347,74	9,38	1,1558	781,5	50,394
347,74	8,82	1,1529	767,7	48,609
347,74	8,22	1,1506	756,2	45,861
347,74	6,96	1,1436	722,5	38,476
347,74	6,73	1,1418	713,7	36,177
347,74	6,56	1,1403	706,3	35,017
347,74	6,48	1,1397	703,5	34,363
347,74	6,33	1,1385	697,6	33,031
347,74	6,14	1,1364	687,5	31,262
347,74	5,87	1,1330	670,5	26,956
347,74	5,64	1,1292	652,2	22,082
347,74	5,38	1,1216	614,9	14,534
347,74	5,38	1,0484	248,3	13,829
347,74	5,33	1,0438	224,7	21,734
347,74	5,22	1,0401	205,9	30,223
347,74	5,05	1,0354	182,3	42,365
347,74	4,68	1,0293	150,7	64,532
347,74	4,39	1,0253	130,2	87,891
350,90	8,61	1,1474	740,8	46,208
350,90	8,13	1,1444	726,5	42,342
350,90	7,53	1,1407	708,5	38,227
350,90	7,03	1,1367	689,0	34,935
350,90	6,58	1,1337	674,3	31,404
350,90	6,55	1,1315	663,4	28,109
350,90	6,26	1,1289	650,8	24,115
350,90	6,11	1,1245	628,8	18,882
350,90	6,03	1,1235	623,8	17,838
350,90	6,01	1,1223	618,1	16,359
350,90	5,99	1,1210	611,9	15,261
350,90	5,94	1,1190	602,0	13,504
350,90	5,90	1,1187	600,2	13,006
350,90	5,81	1,1124	569,4	8,510
350,90	5,76	1,1067	540,9	5,032
350,90	5,76	1,1039	527,0	3,760
350,90	5,76	1,1025	520,5	3,107
350,90	5,76	1,1006	510,7	2,243
350,90	5,76	1,0675	345,0	2,097

R32 unterkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
350,90	5,75	1,0664	339,4	2,639
350,90	5,74	1,0637	326,0	3,800
350,90	5,74	1,0616	315,5	4,974
350,90	5,73	1,0604	309,1	5,728
350,90	5,73	1,0601	307,5	5,906
350,90	5,73	1,0585	299,7	7,347
350,90	5,70	1,0569	291,3	9,150
350,90	5,69	1,0529	271,4	12,825
350,90	5,68	1,0527	270,1	13,067
350,90	5,65	1,0503	257,9	15,690
350,90	5,59	1,0490	251,5	17,533
350,90	5,50	1,0450	231,2	22,968
350,90	5,29	1,0391	201,1	35,797
350,90	4,98	1,0334	172,1	48,860

R32 überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
351,60	8,76	1,1471	739,3	45,050
351,60	8,09	1,1432	720,3	41,058
351,60	7,56	1,1395	702,6	37,765
351,60	7,05	1,1353	681,8	33,654
351,60	6,63	1,1323	667,3	30,499
351,60	6,44	1,1295	653,4	27,188
351,60	6,29	1,1265	638,9	24,442
351,60	6,18	1,1241	627,2	22,294
351,60	6,14	1,1224	618,4	19,292
351,60	6,03	1,1175	594,5	14,840
351,60	5,99	1,1169	591,4	14,172
351,60	5,97	1,1143	578,9	11,432
351,60	5,90	1,1099	557,2	7,896
351,60	5,90	1,1097	556,1	7,612
351,60	5,89	1,1071	543,1	6,037
351,60	5,89	1,1064	539,7	5,553
351,60	5,86	1,1032	523,9	4,044
351,60	5,86	1,1005	510,5	2,824
351,60	5,85	1,0968	491,8	1,828
351,60	5,84	1,0938	476,8	1,282
351,60	5,84	1,0917	466,5	0,991
351,60	5,84	1,0904	459,9	0,904
351,60	5,84	1,0893	454,4	0,827
351,60	5,84	1,0874	444,8	0,772
351,60	5,84	1,0835	425,5	0,767
351,60	5,83	1,0818	417,0	0,843

R32 überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
351,60	5,83	1,0806	411,1	0,978
351,60	5,83	1,0780	397,8	1,268
351,60	5,83	1,0752	384,0	1,726
351,60	5,83	1,0731	373,1	2,261
351,60	5,83	1,0716	365,9	2,526
351,60	5,83	1,0695	355,2	3,191
351,60	5,82	1,0661	337,8	4,245
351,60	5,81	1,0621	317,7	6,132
351,60	5,79	1,0593	303,5	7,901
351,60	5,78	1,0573	293,5	9,693
351,60	5,74	1,0554	283,8	11,569
351,60	5,64	1,0491	252,0	19,153
351,60	5,63	1,0476	244,5	20,975
351,60	5,48	1,0431	221,5	28,905
351,60	5,31	1,0386	198,2	39,589
351,60	5,12	1,0355	182,7	48,166
351,60	4,67	1,0286	147,1	73,042
351,60	3,24	1,0162	83,7	147,894
354,76	8,43	1,1412	710,7	41,403
354,76	7,86	1,1369	689,7	38,367
354,76	7,50	1,1336	673,4	35,028
354,76	7,19	1,1297	654,3	31,136
354,76	6,66	1,1196	605,1	21,057
354,76	6,45	1,1121	568,1	14,119
354,76	6,38	1,1078	546,4	11,473
354,76	6,32	1,1022	518,6	8,512
354,76	6,29	1,0996	505,9	7,712
354,76	6,27	1,0955	485,4	6,567
354,76	6,25	1,0917	466,7	5,887
354,76	6,23	1,0887	451,6	5,548
354,76	6,22	1,0855	435,5	5,373
354,76	6,20	1,0810	412,9	5,641
354,76	6,18	1,0773	394,3	6,170
354,76	6,17	1,0743	379,4	6,798
354,76	6,14	1,0700	357,7	8,214
354,76	6,11	1,0656	335,3	10,312
354,76	6,07	1,0618	316,5	13,589
354,76	6,01	1,0571	292,6	16,621
354,76	5,93	1,0520	266,8	21,925
354,76	5,82	1,0478	245,5	29,570
354,76	5,72	1,0447	229,5	34,206
354,76	5,58	1,0409	210,3	41,514
354,76	5,39	1,0375	192,7	49,692
354,76	3,97	1,0208	107,3	121,530

R32 überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
368,81	8,76	1,1075	545,0	28,585
368,81	8,30	1,0967	491,6	21,192
368,81	7,92	1,0835	425,3	19,182
368,81	7,70	1,0751	383,5	21,017
368,81	7,50	1,0683	349,1	22,933
368,81	7,40	1,0643	329,0	24,655
368,81	7,25	1,0599	306,8	27,524
368,81	7,06	1,0551	282,3	33,294
368,81	6,76	1,0486	249,4	42,770
368,81	6,49	1,0436	224,0	51,814
368,81	6,00	1,0366	188,2	69,573
386,37	8,73	1,0608	311,4	44,578
386,37	8,38	1,0555	284,5	48,879
386,37	7,91	1,0490	251,4	56,866
386,37	7,59	1,0450	231,1	65,129
386,37	7,19	1,0405	208,1	75,669
386,37	6,57	1,0349	179,3	90,089
386,37	5,43	1,0254	130,9	131,704

R125 Koex. / Flüssigphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
303,14	1,57	1,1778	1159,3	35,117
314,60	2,09	1,1650	1079,0	30,598
322,41	2,50	1,1539	1009,2	26,314
327,73	2,83	1,1448	952,3	22,145
331,35	3,06	1,1368	901,2	18,897
333,82	3,23	1,1304	860,2	15,632
335,51	3,35	1,1246	822,8	12,230
336,65	3,43	1,1195	790,3	9,833
337,43	3,50	1,1152	762,4	7,384
337,97	3,54	1,1115	738,5	5,409
338,33	3,57	1,1081	716,7	3,837
338,57	3,59	1,1053	698,5	2,787
338,74	3,60	1,1029	682,8	2,038
338,86	3,61	1,1012	671,8	1,564
338,93	3,61	1,0995	660,5	1,196
338,97	3,62	1,0982	652,6	0,992
339,02	3,62	1,0972	645,7	0,729
339,05	3,62	1,0962	639,5	0,580
339,06	3,62	1,0958	636,7	0,493
339,08	3,62	1,0952	632,6	0,419
339,085	3,62	1,0948	629,8	0,360
339,091	3,63	1,0945	628,1	0,329

R125 Koex. / Gasphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
303,14	1,57	-	-	-
314,60	2,09	-	-	-
322,41	2,50	-	-	-
327,73	2,83	1,0343	230,6	44,191
331,35	3,06	1,0397	266,5	31,912
333,82	3,23	1,0454	305,0	23,743
335,51	3,35	1,0499	334,5	16,533
336,65	3,43	1,0538	360,6	11,422
337,43	3,50	1,0575	384,9	7,877
337,97	3,54	1,0609	407,5	5,483
338,33	3,57	1,0634	424,0	3,902
338,57	3,59	1,0655	437,6	2,852
338,74	3,60	1,0675	451,0	2,099
338,86	3,61	1,0692	462,5	1,621
338,93	3,61	1,0708	473,0	1,232
338,97	3,62	1,0725	483,8	0,975
339,02	3,62	1,0735	490,8	0,763
339,05	3,62	1,0744	496,7	0,606
339,06	3,62	1,0753	502,6	0,503
339,08	3,62	1,0754	503,3	0,442
339,085	3,62	1,0759	506,5	0,382
339,091	3,63	1,0762	508,6	0,344

R125 Kritische Isochore				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
339,16	3,63	1,0855	569,4	0,081
339,17	3,63	1,0855	569,4	0,117
339,20	3,63	1,0855	569,4	0,170
339,24	3,64	1,0855	569,4	0,263
339,30	3,64	1,0855	569,4	0,374
339,40	3,65	1,0855	569,4	0,530
339,54	3,66	1,0855	569,4	0,750
339,74	3,68	1,0855	569,4	1,050
340,04	3,70	1,0855	569,4	1,480
340,48	3,74	1,0855	569,4	2,072
340,62	3,75	1,0855	569,4	2,267
341,13	3,79	1,0855	569,4	2,917
342,07	3,86	1,0855	569,4	4,113
343,46	3,98	1,0855	569,4	5,806
345,50	4,14	1,0855	569,4	7,973
348,50	4,40	1,0855	569,4	11,025
352,89	4,76	1,0855	569,4	14,755
359,34	5,30	1,0855	569,4	19,688
368,80	6,08	1,0855	569,4	25,474

R125 unterkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
322,18	7,91	1,1751	1142,7	36,603
322,18	6,29	1,1706	1114,5	34,317
322,18	4,79	1,1658	1084,1	32,125
322,18	4,34	1,1640	1073,2	31,357
322,18	4,19	1,1633	1068,9	31,163
322,18	3,80	1,1616	1057,7	29,914
322,18	3,57	1,1606	1051,7	29,450
322,18	3,36	1,1595	1044,4	28,841
322,18	3,06	1,1578	1033,8	27,924
322,18	2,89	1,1566	1026,2	27,598
322,18	2,74	1,1555	1019,2	27,215
322,18	2,59	1,1543	1012,1	26,637
322,18	2,53	1,1539	1009,5	26,174
322,18	2,53	1,0275	184,9	64,047
335,74	7,64	1,1617	1058,9	32,728
335,74	6,57	1,1571	1029,7	30,894
335,74	5,35	1,1505	988,1	28,190
335,74	4,64	1,1454	955,3	25,350

R125 unterkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
335,74	4,24	1,1415	930,9	23,969
335,74	4,03	1,1391	915,1	22,172
335,74	3,75	1,1348	888,4	19,475
335,74	3,59	1,1310	863,3	17,182
335,74	3,37	1,1234	815,0	11,774
335,74	3,37	1,0505	338,4	13,644
335,74	3,31	1,0449	301,7	22,156
335,74	3,23	1,0407	273,7	32,475
335,74	3,10	1,0359	241,4	48,452
335,74	2,93	1,0307	206,4	70,687
335,74	2,44	1,0212	142,6	120,306
338,79	7,78	1,1589	1040,8	33,224
338,79	6,07	1,1508	989,6	29,134
338,79	5,25	1,1451	953,5	26,826
338,79	4,61	1,1390	915,5	22,802
338,79	4,45	1,1364	898,7	21,199
338,79	4,34	1,1356	893,3	20,732
338,79	4,17	1,1329	875,9	19,084
338,79	3,97	1,1282	846,3	15,930
338,79	3,94	1,1279	844,3	15,575
338,79	3,86	1,1256	829,4	14,065
338,79	3,76	1,1207	798,2	10,690
338,79	3,74	1,1199	792,4	10,328
338,79	3,66	1,1159	766,9	7,732
338,79	3,65	1,1120	742,0	5,692
338,79	3,64	1,1106	732,8	5,110
338,79	3,62	1,1060	702,7	3,222
338,79	3,62	1,1057	701,0	2,987
338,79	3,62	1,1034	686,2	2,232
338,79	3,61	1,1022	678,3	1,781
338,79	3,61	1,0691	461,4	1,764
338,79	3,61	1,0687	459,0	2,789
338,79	3,61	1,0676	451,7	3,597
338,79	3,60	1,0640	428,2	6,245
338,79	3,58	1,0610	408,2	8,567
338,79	3,56	1,0566	379,4	13,614
338,79	3,55	1,0529	354,4	17,885
338,79	3,54	1,0525	351,6	18,902
338,79	3,50	1,0471	316,0	27,757
338,79	3,47	1,0462	310,0	29,423
338,79	3,38	1,0408	274,2	42,323
338,79	3,33	1,0401	269,3	44,522
338,79	3,23	1,0361	243,0	56,152
338,79	2,87	1,0276	186,0	87,777

R125 überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
339,47	7,59	1,1575	1031,9	33,155
339,47	6,30	1,1510	990,6	30,403
339,47	5,88	1,1483	973,6	28,258
339,47	4,97	1,1414	930,6	25,811
339,47	4,72	1,1388	913,8	24,003
339,47	4,34	1,1335	880,2	20,317
339,47	4,08	1,1290	851,1	17,155
339,47	4,01	1,1270	838,3	15,830
339,47	3,97	1,1259	831,5	14,864
339,47	3,92	1,1240	819,3	13,820
339,47	3,83	1,1203	795,5	11,169
339,47	3,81	1,1196	791,1	10,872
339,47	3,77	1,1168	773,1	8,891
339,47	3,74	1,1158	766,6	8,655
339,47	3,73	1,1131	748,9	6,865
339,47	3,70	1,1114	737,6	6,107
339,47	3,69	1,1080	715,7	4,427
339,47	3,69	1,1061	703,4	3,691
339,47	3,68	1,1057	700,7	3,456
339,47	3,68	1,1033	685,6	2,602
339,47	3,68	1,1017	674,9	2,138
339,47	3,67	1,0987	655,7	1,431
339,47	3,67	1,0957	636,1	1,012
339,47	3,67	1,0923	613,6	0,715
339,47	3,67	1,0880	586,0	0,624
339,47	3,67	1,0851	566,9	0,664
339,47	3,66	1,0824	549,2	0,734
339,47	3,66	1,0811	540,6	0,801
339,47	3,66	1,0782	521,8	1,005
339,47	3,66	1,0770	513,4	1,178
339,47	3,66	1,0744	496,4	1,645
339,47	3,65	1,0705	470,9	2,720
339,47	3,65	1,0680	454,5	3,703
339,47	3,65	1,0652	435,9	4,999
339,47	3,64	1,0622	416,3	7,028
339,47	3,63	1,0602	402,6	8,619
339,47	3,62	1,0581	388,9	10,579
339,47	3,58	1,0534	357,6	15,687
339,47	3,52	1,0481	322,4	24,086
339,47	3,43	1,0435	292,3	32,538
339,47	3,30	1,0384	258,3	43,919
339,47	2,72	1,0246	165,4	99,569
342,52	7,88	1,1552	1017,8	32,564
342,52	6,77	1,1496	981,8	30,619
342,52	5,61	1,1415	931,2	26,825
342,52	5,04	1,1360	895,9	23,956
342,52	4,82	1,1332	878,0	22,252

R125 überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
342,52	4,53	1,1282	845,9	19,709
342,52	4,52	1,1278	843,2	19,534
342,52	4,34	1,1242	820,2	16,810
342,52	4,21	1,1199	792,7	14,183
342,52	4,17	1,1180	780,8	13,061
342,52	4,10	1,1164	769,9	12,297
342,52	4,05	1,1132	749,4	10,744
342,52	4,03	1,1107	733,4	9,670
342,52	4,02	1,1094	725,2	9,026
342,52	3,99	1,1065	706,3	7,930
342,52	3,98	1,1060	702,9	7,860
342,52	3,98	1,1029	683,0	6,600
342,52	3,96	1,1011	671,0	5,987
342,52	3,94	1,0966	642,1	5,297
342,52	3,93	1,0940	624,9	5,036
342,52	3,92	1,0919	611,1	4,716
342,52	3,91	1,0867	577,5	4,593
342,52	3,89	1,0814	542,9	4,847
342,52	3,89	1,0798	532,1	5,057
342,52	3,87	1,0764	509,8	6,028
342,52	3,86	1,0717	478,8	7,444
342,52	3,84	1,0679	453,6	9,351
342,52	3,80	1,0623	416,9	12,575
342,52	3,80	1,0607	406,0	14,272
342,52	3,74	1,0566	379,3	18,360
342,52	3,72	1,0562	376,5	18,655
342,52	3,66	1,0511	342,3	25,742
342,52	3,56	1,0464	311,3	35,001
342,52	3,46	1,0426	285,8	41,449
342,52	3,32	1,0385	258,5	54,233
342,52	3,05	1,0320	215,1	73,145
342,52	2,93	1,0299	201,0	80,272
342,52	2,64	1,0242	162,7	107,091
356,09	8,61	1,1450	953,5	31,108
356,09	7,89	1,1406	925,3	28,993
356,09	7,28	1,1357	894,4	27,314
356,09	6,74	1,1307	862,3	24,958
356,09	6,51	1,1281	845,3	24,005
356,09	6,37	1,1259	831,2	23,425
356,09	6,01	1,1202	794,9	21,639
356,09	5,97	1,1190	786,7	20,844
356,09	5,77	1,1153	762,9	20,065
356,09	5,56	1,1098	727,7	19,303
356,09	5,52	1,1090	722,3	18,811
356,09	5,40	1,1044	692,8	18,244
356,09	5,25	1,0986	655,0	17,448
356,09	5,14	1,0938	623,3	17,115

R125 überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
356,09	5,04	1,0888	591,2	17,210
356,09	4,99	1,0861	573,2	17,357
356,09	4,96	1,0843	561,8	17,486
356,09	4,88	1,0800	533,3	17,750
356,09	4,79	1,0751	501,3	19,190
356,09	4,70	1,0705	470,6	20,523
356,09	4,63	1,0665	444,7	22,513
356,09	4,53	1,0620	415,0	27,015
356,09	4,41	1,0574	384,4	30,242
356,09	4,27	1,0527	353,1	37,937
356,09	4,13	1,0476	319,2	43,864
356,09	4,01	1,0426	286,2	52,826
356,09	3,83	1,0381	256,1	60,550
356,09	3,57	1,0331	222,7	75,330
356,09	3,05	1,0251	169,0	110,657
356,09	2,56	1,0187	126,1	158,419
373,05	8,76	1,1241	820,1	31,944
373,05	8,29	1,1196	790,5	29,968
373,05	7,92	1,1151	761,6	28,214
373,05	7,61	1,1115	738,3	27,535
373,05	7,57	1,1102	730,2	27,191
373,05	7,29	1,1059	702,1	26,861
373,05	7,01	1,1010	670,6	26,696
373,05	6,81	1,0964	640,6	26,512
373,05	6,76	1,0959	637,2	26,304
373,05	6,52	1,0904	601,6	26,502
373,05	6,34	1,0859	572,2	26,786
373,05	6,15	1,0811	540,3	27,450
373,05	6,03	1,0782	521,6	28,048
373,05	5,91	1,0746	497,9	28,971
373,05	5,70	1,0690	460,9	31,925
373,05	5,48	1,0637	425,9	35,304
373,05	5,44	1,0623	417,1	36,655
373,05	5,20	1,0571	382,7	43,372
373,05	4,90	1,0510	341,9	50,138
373,05	4,83	1,0489	327,9	52,937
373,05	4,60	1,0454	304,8	60,242
373,05	4,25	1,0398	267,3	70,332
373,05	3,96	1,0355	238,8	80,784
373,05	3,77	1,0329	221,1	85,879

R143a Koex. / Flüssigphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
316,72	2,00	1,1781	850,5	36,054
325,98	2,46	1,1652	791,3	32,608
332,28	2,84	1,1547	742,8	28,155
336,58	3,11	1,1454	699,6	23,646
339,51	3,30	1,1380	665,1	19,008
341,50	3,45	1,1317	635,6	15,129
342,90	3,55	1,1261	609,3	12,179
343,51	3,59	1,1226	592,9	10,073
343,83	3,61	1,1211	585,8	9,099
344,46	3,66	1,1171	567,0	6,632
344,89	3,70	1,1140	552,3	4,909
345,08	3,71	1,1127	546,2	3,963
345,19	3,73	1,1114	540,0	3,574
345,32	3,73	1,1097	532,0	2,875
345,39	3,73	1,1089	528,2	2,541
345,52	3,75	1,1073	520,6	1,828
345,59	3,75	1,1059	514,0	1,490
345,62	3,76	1,1052	510,6	1,354
345,66	3,76	1,1045	507,3	1,087
345,71	3,76	1,1032	501,1	0,921
345,73	3,76	1,1029	499,7	0,768
345,76	3,76	1,1019	495,0	0,670
345,77	3,77	1,1015	493,1	0,594
345,78	3,77	1,1011	491,2	0,537

R143a Koex. / Gasphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
316,72	2,00	1,0225	111,0	116,777
325,98	2,46	1,0290	142,9	88,782
332,28	2,84	1,0357	175,7	64,174
336,58	3,11	1,0421	206,9	45,806
339,51	3,30	1,0478	234,7	31,461
341,50	3,45	1,0521	255,6	21,161
342,90	3,55	1,0564	276,5	13,909
343,51	3,59	1,0587	287,6	10,966
343,83	3,61	1,0601	294,4	9,508
344,46	3,66	1,0635	310,9	7,015
344,89	3,70	1,0663	324,4	5,022
345,08	3,71	1,0673	329,2	4,213
345,19	3,73	1,0686	335,5	3,744
345,32	3,73	1,0698	341,3	3,251
345,39	3,73	1,0708	346,1	2,757
345,52	3,75	1,0722	352,8	2,107
345,59	3,75	1,0735	359,1	1,701
345,62	3,76	1,0740	361,5	1,546
345,66	3,76	1,0748	365,4	1,221
345,71	3,76	1,0760	371,1	1,021
345,73	3,76	1,0764	373,0	0,871
345,76	3,76	1,0773	377,4	0,750
345,77	3,77	1,0776	378,8	0,677
345,78	3,77	1,0780	380,7	0,620

R143a Kritische Isochore				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
345,91	3,78	1,0895	436,0	0,143
345,93	3,78	1,0895	436,0	0,189
345,96	3,78	1,0895	436,0	0,251
346,00	3,79	1,0895	436,0	0,339
346,06	3,79	1,0895	436,0	0,455
346,14	3,80	1,0895	436,0	0,617
346,26	3,81	1,0895	436,0	0,840
346,45	3,82	1,0895	436,0	1,158
346,71	3,85	1,0895	436,0	1,587
347,11	3,88	1,0895	436,0	2,180
347,68	3,93	1,0895	436,0	3,071
348,53	3,99	1,0895	436,0	4,292
349,77	4,09	1,0895	436,0	6,046
351,60	4,24	1,0895	436,0	8,478
354,28	4,46	1,0895	436,0	11,739
358,21	4,78	1,0895	436,0	15,835
363,99	5,27	1,0895	436,0	21,916
372,47	5,97	1,0895	436,0	30,137

R143a unterkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
328,58	8,84	1,1875	893,7	44,978
328,58	7,47	1,1837	876,5	42,233
328,58	4,91	1,1755	838,8	39,740
328,58	3,73	1,1700	813,8	36,936
328,58	2,72	1,1636	784,3	32,073
328,58	2,61	1,1625	779,2	31,231
328,58	2,61	1,0308	151,7	80,256
328,58	2,57	1,0295	145,4	85,525
328,58	2,36	1,0243	119,8	115,603
328,58	2,29	1,0235	115,9	120,153
328,58	2,01	1,0191	94,2	156,050
342,42	6,90	1,1672	800,3	39,165
342,42	5,82	1,1612	773,0	36,355
342,42	5,62	1,1599	767,0	35,407
342,42	4,94	1,1549	743,6	32,747
342,42	4,61	1,1514	727,8	30,566
342,42	4,53	1,1511	726,0	30,066

R143a unterkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
342,42	4,23	1,1476	709,6	28,039
342,42	4,17	1,1465	704,8	26,556
342,42	4,05	1,1451	698,4	25,489
342,42	3,93	1,1430	688,8	23,333
342,42	3,84	1,1411	679,5	21,710
342,42	3,78	1,1398	673,6	20,951
342,42	3,72	1,1387	668,4	19,517
342,42	3,69	1,1361	656,4	17,476
342,42	3,64	1,1346	649,2	16,466
342,42	3,55	1,1313	633,9	14,798
342,42	3,53	1,1302	628,5	13,935
342,42	3,51	1,1296	625,8	13,661
342,42	3,51	1,1285	620,8	12,925
342,42	3,51	1,0545	267,0	14,817
342,42	3,51	1,0536	262,9	16,066
342,42	3,50	1,0514	252,1	20,410
342,42	3,48	1,0510	250,3	21,564
342,42	3,45	1,0482	236,6	29,473
342,42	3,39	1,0456	224,2	36,773
342,42	3,29	1,0405	199,1	50,215
342,42	3,27	1,0380	187,1	58,200
342,42	3,16	1,0362	178,0	65,173
345,53	8,76	1,1710	818,1	41,585
345,53	7,94	1,1676	802,4	40,922
345,53	7,17	1,1642	786,5	38,328
375,53	6,51	1,1610	771,9	36,861
345,53	5,77	1,1562	749,6	34,465
345,53	4,92	1,1486	714,7	29,078
345,53	4,36	1,1411	679,6	23,655
345,53	4,22	1,1384	666,9	21,825
345,53	4,13	1,1362	656,5	20,484
345,53	4,02	1,1332	642,5	18,304
345,53	3,94	1,1303	629,1	16,639
345,53	3,87	1,1271	614,3	14,223
345,53	3,82	1,1230	594,7	11,157
345,53	3,79	1,1204	582,5	9,431
345,53	3,77	1,1168	565,6	6,986
345,53	3,76	1,1157	560,3	6,263
345,53	3,76	1,1106	536,4	3,912
345,53	3,76	1,1069	518,6	2,164
345,53	3,76	1,0744	363,3	1,544
345,53	3,74	1,0664	324,7	6,564
345,53	3,74	1,0649	317,8	7,782
345,53	3,73	1,0638	312,4	8,907
345,53	3,73	1,0628	307,3	9,950
345,53	3,72	1,0610	298,8	11,730
345,53	3,70	1,0586	287,3	14,872

R143a unterkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
345,53	3,68	1,0563	275,9	18,907
345,53	3,65	1,0535	262,5	24,265
345,53	3,62	1,0510	250,2	29,746
345,53	3,51	1,0445	218,6	49,277

R143a überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
346,22	8,10	1,1683	805,6	43,174
346,22	6,13	1,1577	756,7	38,243
346,22	5,53	1,1521	730,8	34,432
346,22	4,66	1,1442	694,2	29,088
346,22	4,56	1,1423	685,3	28,154
346,22	4,43	1,1405	677,0	26,762
346,22	4,34	1,1385	667,6	24,963
346,22	4,23	1,1363	657,0	23,196
346,22	4,09	1,1324	638,8	19,803
346,22	3,98	1,1281	618,5	16,912
346,22	3,92	1,1239	598,9	13,379
346,22	3,88	1,1211	585,8	11,262
346,22	3,85	1,1163	563,4	7,931
346,22	3,84	1,1144	554,4	6,682
346,22	3,83	1,1114	540,1	5,250
346,22	3,82	1,1098	532,6	4,329
346,22	3,82	1,1077	522,6	3,531
346,22	3,82	1,1057	512,8	2,782
346,22	3,82	1,1044	507,1	2,263
346,22	3,81	1,1020	495,3	1,727
346,22	3,81	1,1002	487,0	1,451
346,22	3,81	1,0988	480,4	1,236
346,22	3,81	1,0977	474,9	1,119
346,22	3,81	1,0973	473,1	1,070
346,22	3,81	1,0960	466,8	0,925
346,22	3,81	1,0933	454,2	0,776
346,22	3,81	1,0905	440,8	0,723
346,22	3,81	1,0876	426,6	0,815
346,22	3,81	1,0860	419,3	0,882
346,22	3,81	1,0839	409,1	1,088
346,22	3,80	1,0822	400,8	1,298
346,22	3,80	1,0774	377,6	2,342
346,22	3,80	1,0746	364,6	3,299
346,22	3,80	1,0724	353,9	4,422
346,22	3,79	1,0699	341,9	5,598
346,22	3,78	1,0684	334,5	6,883

R143a überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
346,22	3,77	1,0662	324,0	9,066
346,22	3,75	1,0625	305,8	12,718
346,22	3,74	1,0593	290,6	16,249
346,22	3,56	1,0466	229,0	41,148
346,22	3,51	1,0441	216,9	49,831
349,33	8,40	1,1644	787,6	44,775
349,33	7,03	1,1571	754,2	40,379
349,33	6,28	1,1515	728,3	37,818
349,33	5,71	1,1468	706,3	35,088
349,33	5,54	1,1458	701,6	34,258
349,33	4,88	1,1385	667,5	28,492
349,33	4,82	1,1381	665,6	27,884
349,33	4,61	1,1336	644,4	24,153
349,33	4,42	1,1279	617,9	21,158
349,33	4,33	1,1245	601,8	18,676
349,33	4,29	1,1227	593,6	16,737
349,33	4,24	1,1197	579,2	14,966
349,33	4,21	1,1181	571,5	13,963
349,33	4,21	1,1156	560,0	12,057
349,33	4,20	1,1144	554,3	11,240
349,33	4,15	1,1122	543,8	10,316
349,33	4,13	1,1092	529,8	9,015
349,33	4,11	1,1067	517,8	8,003
349,33	4,09	1,1025	497,7	6,836
349,33	4,08	1,1001	486,6	5,971
349,33	4,07	1,0956	465,0	5,575
349,33	4,06	1,0916	445,8	5,295
349,33	4,04	1,0881	429,3	5,345
349,33	4,03	1,0840	409,5	5,764
349,33	4,02	1,0798	389,5	6,574
349,33	4,00	1,0734	358,6	8,815
349,33	3,98	1,0696	340,5	10,838
349,33	3,95	1,0644	315,4	14,179
349,33	3,94	1,0597	292,6	18,882
349,33	3,89	1,0554	271,5	24,877
349,33	3,80	1,0493	242,1	37,222
349,33	3,68	1,0438	215,3	48,837
349,33	3,61	1,0410	201,6	56,299
363,17	8,27	1,1480	711,6	39,198
363,17	7,35	1,1400	674,3	35,443
363,17	6,76	1,1336	644,8	32,016
363,17	6,37	1,1281	618,6	29,779
363,17	5,97	1,1198	579,6	25,893
363,17	5,78	1,1152	557,9	24,249
363,17	5,67	1,1120	542,9	22,839
363,17	5,55	1,1069	518,7	20,906

R143a überkritische Isothermen				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
363,17	5,42	1,1018	494,3	19,953
363,17	5,25	1,0932	453,5	19,245
363,17	5,16	1,0885	431,0	19,139
363,17	5,05	1,0823	401,3	20,624
363,17	4,84	1,0696	340,4	27,417
363,17	4,74	1,0648	317,1	31,153
363,17	4,62	1,0600	293,8	37,110
363,17	4,42	1,0523	256,7	45,657
363,17	4,08	1,0434	213,3	61,525
380,46	7,41	1,1074	521,2	32,787
380,46	7,11	1,1016	493,6	30,797
380,46	6,97	1,0987	479,5	30,390
380,46	6,84	1,0954	464,2	30,325
380,46	6,74	1,0933	453,8	30,485
380,46	6,63	1,0902	439,4	30,721
380,46	6,50	1,0870	423,7	31,442
380,46	6,34	1,0825	402,4	32,503
380,46	5,98	1,0730	356,8	37,683
380,46	5,69	1,0661	323,6	42,561
380,46	5,47	1,0596	292,0	49,145
380,46	5,24	1,0546	267,6	54,177
380,46	5,01	1,0499	244,9	62,176
380,46	4,65	1,0434	213,1	73,342

R410a Koex. / Flüssigphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
303,14	1,88	1,1893	1056,1	49,639
316,10	2,59	1,1734	971,1	41,381
324,93	3,18	1,1596	896,7	33,407
330,94	3,65	1,1477	832,1	26,639
335,04	3,99	1,1393	786,2	20,468
337,84	4,23	1,1323	747,9	16,569
339,74	4,42	1,1260	713,3	13,197
341,04	4,54	1,1209	685,2	10,429
341,92	4,62	1,1165	660,8	7,543
342,52	4,69	1,1125	638,7	5,369
342,93	4,72	1,1091	619,9	4,121
343,21	4,75	1,1061	603,2	3,032
343,40	4,77	1,1038	590,4	2,272
343,53	4,78	1,1019	579,8	1,742
343,62	4,79	1,1002	570,4	1,285
343,68	4,80	1,0984	560,3	0,978
343,72	4,80	1,0973	554,2	0,809
343,75	4,80	1,0966	550,3	0,636
343,76	4,81	1,0959	546,4	0,579
343,78	4,81	1,0953	543,0	0,457
343,789	4,81	1,0948	540,2	0,382
343,798	4,81	1,0946	539,1	0,328

R410a Koex. / Gasphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
303,14	1,88	-	-	-
316,10	2,59	1,0194	112,2	96,122
324,93	3,18	1,0261	150,7	64,142
330,94	3,65	1,0322	185,7	43,926
335,04	3,99	1,0381	219,5	29,338
337,84	4,23	1,0435	250,4	21,800
339,74	4,42	1,0483	277,8	14,836
341,04	4,54	1,0526	302,3	11,119
341,92	4,62	1,0566	325,0	8,053
342,52	4,69	1,0600	344,3	5,845
342,93	4,72	1,0630	361,3	4,244
343,21	4,75	1,0653	374,3	3,108
343,40	4,77	1,0673	385,6	2,335
343,53	4,78	1,0696	398,6	1,799
343,62	4,79	1,0710	406,6	1,374
343,68	4,80	1,0722	413,3	0,990
343,72	4,80	1,0735	420,7	0,821
343,75	4,80	1,0740	423,5	0,644
343,76	4,81	1,0746	426,9	0,580
343,78	4,81	1,0756	432,5	0,453
343,789	4,81	1,0759	434,2	0,385
343,798	4,81	1,0763	436,4	0,332

R410a Kritische Isochore				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
343,86	4,82	1,0854	487,6	0,070
343,89	4,82	1,0854	487,6	0,142
343,94	4,82	1,0854	487,6	0,254
343,99	4,83	1,0854	487,6	0,356
344,08	4,84	1,0854	487,6	0,532
344,21	4,85	1,0854	487,6	0,769
344,40	4,87	1,0854	487,6	1,067
344,68	4,90	1,0854	487,6	1,485
345,08	4,95	1,0854	487,6	2,053
345,67	5,01	1,0854	487,6	2,831
346,56	5,10	1,0854	487,6	3,951
347,84	5,24	1,0854	487,6	5,451
349,73	5,44	1,0854	487,6	7,389
352,52	5,74	1,0854	487,6	10,610
356,58	6,16	1,0854	487,6	14,245
362,55	6,80	1,0854	487,6	19,627
371,34	7,74	1,0854	487,6	26,100

R507a Koex. / Flüssigphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
335,10	3,07	1,1429	792,4	21,952
337,90	3,26	1,1360	755,3	16,934
339,80	3,40	1,1297	721,3	13,857
341,09	3,50	1,1244	692,6	10,282
341,98	3,57	1,1199	668,2	7,952
342,58	3,61	1,1159	646,5	5,944
342,99	3,64	1,1126	628,5	4,300
343,27	3,66	1,1091	609,4	3,191
343,46	3,68	1,1065	595,3	2,385
343,59	3,69	1,1041	582,1	1,766
343,68	3,70	1,1019	570,1	1,359
343,74	3,70	1,1002	560,8	0,989
343,78	3,70	1,0992	555,3	0,766
343,81	3,70	1,0976	546,5	0,553
343,83	3,70	1,0962	538,8	0,409
343,84	3,70	1,0953	533,9	0,320

R507a Koex. / Gasphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
335,10	3,07	1,0404	228,8	37,539
337,90	3,26	1,0458	259,1	25,527
339,80	3,40	1,0507	286,6	17,935
341,09	3,50	1,0552	311,7	12,332
341,98	3,57	1,0587	331,3	8,534
342,58	3,61	1,0624	351,9	6,086
342,99	3,64	1,0654	368,6	4,370
343,27	3,66	1,0689	388,1	3,188
343,46	3,68	1,0713	401,4	2,443
343,59	3,69	1,0732	411,9	1,714
343,68	3,70	1,0749	421,4	1,278
343,74	3,70	1,0767	431,3	0,903
343,78	3,70	1,0779	438,0	0,692
343,81	3,70	1,0789	443,5	0,499
343,83	3,70	1,0799	449,0	0,361
343,84	3,70	1,0808	454,0	0,282

R507a Kritische Isochore				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
343,91	3,71	1,0881	494,3	0,120
343,93	3,72	1,0881	494,3	0,175
343,97	3,72	1,0881	494,3	0,277
344,03	3,72	1,0881	494,3	0,408
344,12	3,73	1,0881	494,3	0,548
344,25	3,74	1,0881	494,3	0,799
344,44	3,76	1,0881	494,3	1,105
344,71	3,79	1,0881	494,3	1,625
345,12	3,81	1,0881	494,3	2,135
345,72	3,85	1,0881	494,3	2,844
346,60	3,92	1,0881	494,3	4,037
347,88	4,02	1,0881	494,3	5,639
349,78	4,17	1,0881	494,3	7,917
352,55	4,41	1,0881	494,3	11,018
356,62	4,73	1,0881	494,3	14,990
362,60	5,22	1,0881	494,3	21,065
371,38	5,93	1,0881	494,3	27,980
384,27	6,96	1,0881	494,3	38,254

R134a Koex. / Flüssigphase					R134a Koex. / Gasphase				
T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$	T	p	n	ρ	$a \cdot 10^9$
[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$	[K]	[MPa]	[-]	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
335,68	1,79	1,1853	1036,5	35,879	335,68	1,79	1,0175	101,4	143,770
343,89	2,16	1,1766	989,9	33,270	343,89	2,16	1,0214	123,9	107,210
350,11	2,47	1,1692	950,1	30,773	350,11	2,47	1,0259	149,8	84,130
355,07	2,75	1,1623	912,8	28,086	355,07	2,75	1,0299	172,8	68,012
359,02	2,99	1,1559	878,1	25,537	359,02	2,99	1,0333	192,4	52,788
362,15	3,18	1,1504	848,2	23,467	362,15	3,18	1,0378	218,2	42,708
364,64	3,35	1,1452	819,8	21,034	364,64	3,35	1,0411	237,1	35,241
366,59	3,49	1,1406	794,7	18,803	366,59	3,49	1,0443	255,4	28,236
368,12	3,60	1,1367	773,3	16,797	368,12	3,60	1,0480	276,5	22,782
369,37	3,69	1,1328	751,9	14,150	369,37	3,69	1,0508	292,5	19,086
370,36	3,77	1,1291	731,5	11,929	370,36	3,77	1,0536	308,5	14,862
371,16	3,83	1,1259	713,9	10,104	371,16	3,83	1,0563	323,8	12,352
371,80	3,89	1,1230	697,9	8,403	371,80	3,89	1,0593	340,9	10,005
372,28	3,92	1,1200	681,3	7,634	372,28	3,92	1,0610	350,6	7,829
372,67	3,95	1,1173	666,4	6,059	372,67	3,95	1,0637	365,9	6,603
373,01	3,97	1,1150	653,6	5,098	373,01	3,97	1,0660	378,9	5,621
373,24	3,99	1,1127	640,9	4,191	373,24	3,99	1,0679	389,7	4,475
373,44	4,01	1,1104	628,1	3,292	373,44	4,01	1,0697	399,9	3,570
373,60	4,02	1,1084	617,0	2,487	373,60	4,02	1,0717	411,2	2,641
373,73	4,03	1,1062	604,8	1,980	373,73	4,03	1,0736	421,9	2,175
373,82	4,03	1,1045	595,3	1,542	373,82	4,03	1,0749	429,3	1,756
373,91	4,04	1,1030	586,9	1,128	373,91	4,04	1,0767	439,4	1,260
373,98	4,05	1,1008	574,7	0,749	373,98	4,05	1,0784	449,0	0,825
374,02	4,05	1,0992	565,7	0,552	374,02	4,05	1,0798	456,9	0,612

Die kritischen Parameter:

Substanz	T_c [K]	p_c [MPa]	n_c [-]	ρ_c $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	LL_c $\left[\frac{cm^3}{mol}\right]$	M $\left[\frac{g}{mol}\right]$
R32	351,248	5,790	1,0834	425 ⁽¹⁾	6,701	52,02
R125	339,132	3,630	1,0855	569 ⁽¹⁾	11,825	120,02
R134a	374,099	4,062	1,0896	512 ⁽²⁾	11,706	102,03
R143a	345,875	3,775	1,0895	436 ⁽¹⁾	11,314	84,04
R410A	343,839	4,824	1,0854	488 ⁽³⁾	8,342	72,59
R507A	343,873	3,706	1,0881	494 ⁽³⁾	11,556	98,86

(1) Mittelwert aller in Kapitel 4.4 angegeben Autoren;

(2) Basu [83]; (3) Solvay [71]

