



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Φυσικής

ΠΜΣ "Εφαρμοσμένη Φυσική"

Διάχυση ρευστών σε νανοαγωγούς
Συμβολικές εκφράσεις για πραγματικά ρευστά

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Χρυσόστομος Γεωργακόπουλος AM 00023

Επιβλέπων: Φίλιππος Σοφός
Επίκουρος Καθηγητής

Περίληψη

Η ενσωμάτωση της μηχανικής μάθησης (Machine Learning - ML) στη μελέτη των ιδιοτήτων ενός συστήματος παρέχει μια νέα προσέγγιση στην πρόβλεψη στοχευμένων παραμέτρων. Συστήματα που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω και της εφαρμογής τους σε κρίσιμους τομείς (πετρελαϊκή βιομηχανία, μέθοδοι διαχωρισμού, κ.α.) είναι τα περιορισμένα ρευστά σε διατάξεις νανοκλίμακας (nanocoined fluids). Η ιδιότητα στην οποία επικεντρώνεται η παρούσα μελέτη είναι ο συντελεστής διάχυσης, με τιμές που προέρχονται από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics). Τα σετ δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν αφορούν αποτελέσματα προσομοιώσεων για ελεύθερα μοριακά ρευστά αλλά και ρευστά σε νανοαγωγούς συγκεκριμένης γεωμετρίας. Οι παρατηρούμενες τιμές του συντελεστή διάχυσης συσχετίζονται με τις μεταβλητές του συστήματος μέσω της μεθόδου της συμβολικής παλινδρόμησης (Symbolic Regression - SR) και εξάγονται απλές συμβολικές εκφράσεις με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια και μικρό στατιστικό σφάλμα. Ταυτόχρονα επιχειρείται η σύνδεση των συμβολικών εκφράσεων με την αναμενόμενη φυσική συμπεριφορά του συστήματος. Συνολικά, η έγκυρη και ακριβής πρόβλεψη του συντελεστή διάχυσης, καθώς και η απεικόνιση της επίδρασης των νανοαγωγών στο φαινόμενο της διάχυσης, αποτελούν χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση και υλοποίηση νανοδιατάξεων περιορισμού των πραγματικών ρευστών.

Λέξεις κλειδιά: *ρευστά, συντελεστής διάχυσης, συμβολική παλινδρόμηση, νανοαγωγοί*

Abstract

Incorporating Machine Learning (ML) into the study of a system's properties provides a new approach to the prediction of targeted parameters. Systems that are of particular interest, due to their application in critical sectors (petroleum industry, separation methods, etc.) are confined fluids at the nanoscale (nanoconfined). The study is focused on the investigation of the diffusion coefficients, with values derived from Molecular Dynamics (MD) simulations. The corresponding datasets concern bulk fluids or confined fluids in three different nanochannels of specific cross-sections. The observed values of the diffusion coefficient are correlated with the system variables through the method of Symbolic Regression (SR) and simple symbolic expressions are derived with high accuracy and small statistical error. At the same time, it is attempted that the expressions abide by the expected physical behavior of the system. Overall, the accurate prediction of the diffusion coefficient, as well as the visualization of the effect of confinement on the diffusion phenomenon, are useful tools for the understanding and the construction of nanoscale confinement devices filled with real, molecular fluids.

Keywords: fluids, diffusion coefficient, symbolic regression, nanochannels

Ευχαριστίες

Ο Θεός μου έδωσε τη δύναμη να φέρω εις πέρας την παρούσα εργασία και σε Αυτόν οφείλω ευγνωμοσύνη.

Η διπλωματική εργασία αφιερώνεται με πολλή αγάπη στην οικογένειά μου.

Οφείλω πολλές ευχαριστίες στον επίκουρο καθηγητή κ. Σοφό Φίλιππο που αρχικά μου έδωσε η δυνατότητα να αναλάβω το συγκεκριμένο θέμα και στη συνέχεια με βοήθησε στην εκπόνηση της διπλωματικής με την καθοδήγησή του. Επίσης ευχαριστώ τον υποψήφιο Διδάκτορα κ. Αγγελή Δημήτριο για τις πολύτιμες συμβουλές και τις λύσεις που έδωσε σε διάφορα πρακτικά προβλήματα. Δεν ξεχνώ τους διδάσκοντες καθηγητές του ΠΜΣ που με τις προσπάθειές τους συνέβαλλαν στο τελικό αποτέλεσμα και στην απόκτηση εξειδικευμένων γνώσεων σε πολλούς τομείς της φυσικής. Τέλος, ευχαριστώ τον πρόεδρο της σχολής, καθηγητή κ. Καρακασίδη Θεόδωρο, που παρ' όλες τις πολλές υποχρεώσεις έδειξε ακούραστη διάθεση, υπομονή και συντόνισε την προσπάθειά μας τα τελευταία τρία εξάμηνα.

Διάχυση ρευστών σε νανοαγωγούς Συμβολικές εκφράσεις για πραγματικά ρευστά

Χρυσόστομος Γεωργακόπουλος AM 00023
chgeorgak@uth.gr

16 Ιανουαρίου 2025

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	4
2	Περιγραφή της μελέτης	8
2.1	Προέλευση δεδομένων Παράμετροι του συστήματος	8
2.2	Μεθοδολογία	10
3	Συμβολικές εκφράσεις για τον συντελεστή διάχυσης	14
3.1	Αμμωνία (<i>Ammonia</i>)	14
3.1.1	<i>Ammonia</i> bulk	14
3.1.2	<i>Ammonia</i> slit pore	16
3.1.3	<i>Ammonia</i> cylindrical pore	17
3.1.4	<i>Ammonia</i> hexagonal pore	19
3.2	Διθειάνθρακας (<i>Carbon Disulfide</i>)	20
3.2.1	<i>Carbon Disulfide</i> bulk	20
3.2.2	<i>Carbon Disulfide</i> slit pore	22
3.2.3	<i>Carbon Disulfide</i> cylindrical pore	24
3.2.4	<i>Carbon Disulfide</i> hexagonal pore	26
3.3	Αιθάνιο (<i>Ethane</i>)	27
3.3.1	<i>Ethane</i> bulk	28
3.3.2	<i>Ethane</i> slit pore	29
3.3.3	<i>Ethane</i> cylindrical pore	31
3.3.4	<i>Ethane</i> hexagonal pore	32
3.4	Εξάνιο (<i>n-Hexane</i>)	33
3.4.1	<i>n-Hexane</i> bulk	33
3.4.2	<i>n-Hexane</i> slit pore	35

3.4.3	n-Hexane cylindrical pore	37
3.4.4	n-Hexane hexagonal pore	38
3.5	Επτάνιο (<i>n-Heptane</i>)	40
3.5.1	n-Heptane bulk	40
3.5.2	n-Heptane slit pore	42
3.5.3	n-Heptane cylindrical pore	44
3.5.4	n-Heptane hexagonal pore	45
3.6	Οκτάνιο (<i>n-Octane</i>)	47
3.6.1	n-Octane bulk	47
3.6.2	n-Octane slit pore	49
3.6.3	n-Octane cylindrical pore	50
3.6.4	n-Octane hexagonal pore	52
3.7	Εννεάνιο (<i>n-Nonane</i>)	54
3.7.1	n-Nonane bulk	54
3.7.2	n-Nonane slit pore	56
3.7.3	n-Nonane cylindrical pore	57
3.7.4	n-Nonane hexagonal pore	59
3.8	Δεκάνιο (<i>n-Decane</i>)	61
3.8.1	n-Decane bulk	61
3.8.2	n-Decane slit pore	63
3.8.3	n-Decane cylindrical pore	64
3.8.4	n-Decane hexagonal pore	65
3.9	Κυκλοεξάνιο (<i>Cyclohexane</i>)	67
3.9.1	Cyclohexane bulk	67
3.9.2	Cyclohexane slit pore	69
3.9.3	Cyclohexane cylindrical pore	70
3.9.4	Cyclohexane hexagonal pore	71
3.10	Τολουόλιο (<i>Toluene</i>)	72
3.10.1	Toluene bulk	72
3.10.2	Toluene slit pore	74
3.10.3	Toluene cylindrical pore	76
3.10.4	Toluene hexagonal pore	77

4 Συμπεράσματα	80
Α' Στατιστικά μέτρα εκφράσεων SR	82
Β' Τιμές σταθερών προτεινόμενων εξισώσεων SR	84
B.1 Ammonia	84
B.2 Carbon Disulfide	84
B.3 Ethane	85
B.4 n-Hexane	85
B.5 n-Heptane	85
B.6 n-Octane	86
B.7 n-Nonane	86
B.8 n-Decane	86
B.9 Cyclohexane	87
B.10Toluene	87
Γ' Στιγμιότυπα οθόνης HeuristicLab	88
Βιβλιογραφία	89

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Οι κύριες ιδιότητες μεταφοράς των ρευστών, δηλαδή το ιξώδες, η θερμική αγωγιμότητα και ο συντελεστής διάχυσης, αποτελούν βασικές παραμέτρους για την κατανόηση της μεταφοράς ορμής, ενέργειας και μάζας, αντίστοιχα, και δείχνουν πως ανταποκρίνεται ένα ρευστό στην αλλαγή θερμοκρασίας, την ταχύτητα ροής, αλλά και στις διατάξεις που το περιορίζουν. Η πρόβλεψη των ιδιοτήτων μεταφοράς των ρευστών είναι θεμελιώδης για την έρευνα και τη βιομηχανία, όπου η γνώση αξιοποιείται στην τεχνική σχεδίαση πολλών διαδικασιών στην υδραυλική, τις περιβαλλοντικές επιστήμες, τη νανοτεχνολογία, τη βιολογία[1] και την ιατρική, την επιστήμη της χημείας και τη μηχανική.

Πιο συγκεκριμένα, το φαινόμενο της διάχυσης, δηλαδή η διαδικασία μεταφοράς ύλης ως αποτέλεσμα τυχαίων μοριακών κινήσεων, συναντάται σε αρκετές φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες, όπως ο διαχωρισμός ουσιών, η λειτουργία των μπαταριών και η κατάλυση, μεταξύ άλλων. Η περίπτωση της διάχυσης ρευστών μέσα σε πορώδη υλικά έχει προσελκύσει την έρευνα λόγω της σημασίας της σε διαδικασίες όπως για παράδειγμα, ο καθαρισμός του νερού (νανομεμβράνες φιλτραρίσματος) και η μεταφορά υδρογονανθράκων μέσα σε νανοπόρους που σχηματίζονται με φυσικό τρόπο στα ιζηματογενή σχιστολιθικά πετρώματα. Η μελέτη της διάχυσης προϋποθέτει τον ακριβή υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης D (diffusion coefficient). Η πρόβλεψη του συντελεστή D είναι εφικτή τόσο για χύδην (bulk) ρευστά όσο και για νανοπεριορισμένα (nanocconfined) ρευστά.

Το νανοπεριορισμένο ρευστό (NanoConfined Fluid - NCF) ορίζεται ως το ρευστό που περιορίζεται σε ένα νανοκανάλι, νανοσωλήνα, νανοπόρο ή άλλη δομή σε διαστάσεις μερικών νανομέτρων[1]. Τα NCF παίζουν χαρακτηριστικό ρόλο στη μεταφορά μάζας και ενέργειας, ενώ έχουν μεγάλες προοπτικές εφαρμογής σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών διαδικασιών. Ο διαχωρισμός ρευστών με μεμβράνη, η παραγωγή πετρελαίου και αερίου, η συλλογή και αποθήκευση ενέργειας, η βιολογική μηχανική (αλληλουχία DNA) κ.α. είναι τέτοιες διαδικασίες. Τα φαινόμενα που σχετίζονται με τα NCFs είναι πολύ σημαντικά. Για παράδειγμα, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μέσω μιας πορώδους μεμβράνης καθορίζει άμεσα τη διαπερατότητα της μεμβράνης, η οποία είναι πολύ σημαντική για την αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού [1].

Σύνηθες περιοριστικό περιβάλλον είναι τα νανοπορώδη υλικά, που μπορούν να προσομοιωθούν με γεωμετρίες νανοκλίμακας όπως οι νανοαγωγοί ή νανοκανάλια (nanochannels). Η παρουσία περιοριστικών τοιχωμάτων, η αλληλεπίδραση ρευστού -

τοιχώματος και η επίδραση της γεωμετρίας (σχήμα - διαστάσεις αγωγού) μεταβάλλουν τη συμπεριφορά του ρευστού σε σχέση με τη διάχυση σε κατάσταση bulk. Καθώς τα νανοπορώδη υλικά χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε πρακτικές εφαρμογές, δημιουργείται η ανάγκη για τον άμεσο υπολογισμό των ιδιοτήτων των ρευστών που περιορίζονται μέσα σε τέτοια υλικά [2]. Ως εκ τούτου, η μελέτη των NCFs είναι σημαντική για την ακαδημαϊκή έρευνα, αλλά μπορεί να βοηθήσει και στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών μέσω της πληρέστερης κατανόησης των φυσικών φαινομένων.

Γενικά, το φαινόμενο της διάχυσης ρευστών σε νανοαγωγούς είναι ανοιχτό αντικείμενο έρευνας, καθώς η πλήρης κατανόηση της δυναμικής του αλλά και η εύρεση των μεταβλητών ενός συστήματος που το επηρεάζουν, ιδιαίτερα στη νανοκλίμακα, είναι ιδιαίτερης σημασίας. Η πρόβλεψη του συντελεστή διάχυσης μέσω συμβολικών εκφράσεων οι οποίες θα αποτυπώνουν με ακρίβεια το φυσικό φαινόμενο θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη. για το σκοπό αυτό, τα απαραίτητα δεδομένα μπορούν να αντληθούν από μοντέλα προσομοίωσης Molecular Dynamics (MD), τα οποία έχουν αποδειχθεί πολύτιμα για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς των ρευστών σε νανοκλίμακα. Τα αντίστοιχα πειράματα με τη βοήθεια υπολογιστή, αποτελούν σημείο αναφοράς στην αξιολόγηση των ιδιοτήτων των ρευστών (bulk ή nanosconfined) και την εξαγωγή των απαιτούμενων δεδομένων. Τα μοντέλα MD υπολογίζουν και οπτικοποιούν την αλληλεπίδραση των σωματιδίων της ύλης (άτομα - μόρια), δίνοντας εγκυρότητα και ακρίβεια στην πρόβλεψη.

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η εξαγωγή κατάλληλων εκφράσεων - εξισώσεων που περιγράφουν με ικανοποιητική ακρίβεια τον συντελεστή διάχυσης διαφόρων μοριακών ρευστών, τόσο σε μορφή bulk όσο και σε κατάσταση περιορισμού από νανοαγωγούς συγκεκριμένης γεωμετρίας. Οι αγωγοί/κανάλια που μελετώνται έχουν διατομή σχισμής (*slit pore*), κυλινδρική (*cylindrical pore*) και εξαγωνική (*hexagonal pore*). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε κατάλληλα διαμορφωμένα σετ δεδομένων που προέκυψαν από προσομοιώσεις MD. Πηγή των δεδομένων είναι η εργασία των Leverant et al. (2023) [2], στην οποία μελετώνται συνολικά 14 μοριακά ρευστά. Τα ρευστά για τα οποία έγινε η επεξεργασία φαίνονται στον πίνακα 1.1, όπου φαίνεται επίσης και ο αριθμός των σημείων που συμπεριλήφθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τελικά.

Μόριο	αριθμός σημείων	
	bulk	pore
Αμμωνία (<i>Ammonia</i>)	20	300
Διθειάνθρακας (<i>Carbon disulfide</i>)	16	207
Αιθάνιο (<i>Ethane</i>)	20	300
Εξάνιο (<i>n-Hexane</i>)	18	131
Επτάνιο (<i>n-Heptane</i>)	18	192
Οκτάνιο (<i>n-Octane</i>)	17	207
Εννεάνιο (<i>n-Nonane</i>)	16	129
Δεκάνιο (<i>n-Decane</i>)	18	195
Κυκλοεξάνιο (<i>Cyclohexane</i>)	20	135
Τολουόλιο (<i>Toluene</i>)	16	129

Πίνακας 1.1: Αριθμός προσομοιώσεων για κάθε μοριακό ρευστό

Η όλη διαδικασία βασίζεται στη Μηχανική Μάθηση (ML), η οποία έχει επιταχύνει θεαματικά την ερευνητική διαδικασία, απλοποιώντας την εκτίμηση των ιδιοτήτων του συστήματος, που διαφορετικά θα ήταν χρονοβόρα, με απαιτητική πειραματική υλοποίηση.

Όπως αναφέρθηκε όμως, η αξιοποίηση της μεθόδου SR, ενός υποσυνόλου της ML, είναι που μας δίνει εδώ τη δυνατότητα να εξάγουμε μια ποσοτική σχέση (συμβολική έκφραση) μεταξύ των παραμέτρων του συστήματος. Συγχρόνως, τίθεται και η πρόκληση της ποιοτικής εκτίμησης και ερμηνείας των εκφράσεων, αφού η φυσική ερμηνεία του αποτελέσματος θέτει τα όρια και επιτρέπει την επιλογή ή την απόρριψη των εξισώσεων που εξάγονται. Για τον λόγο αυτό, σε κάθε αποτέλεσμα λαμβάνεται υπόψη η φυσική ερμηνεία της εξίσωσης, παρατίθεται το αντίκτυπο κάθε παραμέτρου στον υπολογισμό του συντελεστή D και ελέγχεται η συμφωνία με τα δεδομένα. Η αξιολόγηση με βάση τη φυσική συμπεριφορά επιβάλλεται, αφού ο αλγόριθμος SR δεν δύναται να ξεχωρίσει μόνο μία από τις πολλές εξισώσεις που περιγράφουν μαθηματικά το πρόβλημα και να αναδείξει ένα μοντέλο που ακολουθεί την αναμενόμενη συμπεριφορά. Λόγω απλότητας του συστήματος, η συμπεριφορά του μοντέλου γίνεται εύκολα κατανοητή και μπορεί να αρμόζεται κατάλληλα στους φυσικούς νόμους.

Η επιλογή των εξισώσεων γίνεται τηρώντας τα εξής κριτήρια:

- *Ακρίβεια*: Εκτίμηση με τον συντελεστή προσδιορισμού Pearson R^2
- *Πολυπλοκότητα*: Αποκλεισμός σύνθετων μαθηματικών εκφράσεων, θυσιάζοντας ελάχιστη ακρίβεια
- *Επανεμφάνιση εξίσωσης*: Εστίαση του αποτελέσματος σε επαναλαμβανόμενες μορφές π.χ. αντιστρόφως ανάλογη εξάρτηση μεταβλητής
- *Data pre-processing*: Εστίαση στη φυσική σημασία του αποτελέσματος, συνεκτιμώντας τη συσχέτιση (correlation) των μεταβλητών και τα αντίστοιχα διαγράμματα scatter που μας προϋδεάζουν για την αναμενόμενη εξίσωση

Συνολικά, γίνεται προσπάθεια να εξαχθούν εξισώσεις υψηλής ακρίβειας και χαμηλής πολυπλοκότητας. Άλλωστε, οι νόμοι που διέπουν τα φυσικά φαινόμενα είναι συνήθως απλοί, χωρίς σύνθετο μαθηματικό φορμαλισμό. Οι εκφράσεις που δίνουν φτωχά στατιστικά απορρίπτονται και επιλέγονται εκείνες που δίνουν ικανοποιητική προσαρμογή στα δεδομένα. Σε κάποιες περιπτώσεις προτιμάται η μεγαλύτερη ακρίβεια αντί μιας επαναλαμβανόμενης εξίσωσης, αφού όλες οι εκφράσεις είναι πανομοιότυπες και όπως θα δούμε δεν αποκλίνουν από την αναμενόμενη φυσική συμπεριφορά. Στα αποτελέσματα γίνεται βελτιστοποίηση των αριθμητικών συντελεστών, χωρίς ταυτόχρονη παρέμβαση στη δομή της εξίσωσης.

Η εργασία είναι οργανωμένη ως εξής: Στο κεφάλαιο 2 γίνεται μια μικρή αναδρομή σε σχετικές εξισώσεις του συντελεστή D και στη συνέχεια εξηγείται η προέλευση των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης περιγράφονται οι γεωμετρίες των νανοαγωγών στους οποίους διαχέονται τα ρευστά (σωματίδια, διαστάσεις), καθώς και οι παράμετροι που καθορίζουν τη συμπεριφορά του συστήματος. Περιγράφεται η μεθοδολογία, όσον αφορά την επεξεργασία των δεδομένων, τη μέθοδο της συμβολικής παλινδρόμησης, το λογισμικό που υλοποιεί τον αλγόριθμο SR (πλεονεκτήματα - μειονεκτήματα), τα κριτήρια επιλογής των εξισώσεων και τα στατιστικά μέτρα που χρησιμοποιούνται. Στο κεφάλαιο 3 παρατίθενται αναλυτικά οι εξισώσεις που παράχθηκαν, μαζί με τα διαγράμματα συσχέτισης των παραμέτρων του συστήματος και τα διαγράμματα ισοτιμίας (identity plot) της πρόβλεψης με την παρατηρούμενη τιμή (δεδομένα MD), συνοδευόμενα από τα σχετικά στατιστικά. Σε κάθε περίπτωση σχολιάζεται το αποτέλεσμα και η ακρίβεια που επιτυγχάνεται στην πρόβλεψη, καθώς και τυχόν συμφωνία με παρεμφερείς εργασίες πάνω στη διάχυση ρευστών.

Τέλος, στο κεφάλαιο 4 γίνεται συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων και εξάγονται συμπεράσματα για τη μορφή των εκφράσεων SR και την πιθανή γενίκευση και την περαιτέρω αξιοποίησή τους.

Κεφάλαιο 2

Περιγραφή της μελέτης

2.1 Προέλευση δεδομένων Παράμετροι του συστήματος

Σε μικροσκοπικό επίπεδο, βασισμένοι στις θέσεις των ατόμων που προκύπτουν από προσομοιώσεις MD, ο συντελεστής διάχυσης δίνεται είτε από την εξίσωση Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dNt} \left\langle \sum_{j=1}^N [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]^2 \right\rangle$$

είτε από την εξίσωση Green-Kubo:

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(0) \cdot \mathbf{v}_j(t) \right\rangle dt$$

όπου $\mathbf{r}_j$ και $\mathbf{v}_j$ το διάνυσμα θέσης και ταχύτητας του j-ατόμου αντίστοιχα, N ο αριθμός των ατόμων του ρευστού και d οι διαστάσεις του συστήματος (d=1 για υπολογισμό σε μία κατεύθυνση, d=2 για δύο κατευθύνσεις και d=3 για τρεις κατευθύνσεις). [3]. Εκτός από εξισώσεις με μικροσκοπικές μεταβλητές, έχουν κατά καιρούς προταθεί και εμπειρικές εξισώσεις βασισμένες σε μακροσκοπικές μεταβλητές, κυρίως τη θερμοκρασία και την πυκνότητα. Τέτοια είναι η εξίσωση Chapman - Cowling :

$$D_{CC}^* = \frac{3}{8\sigma^2\rho^*} \sqrt{\frac{k_B T^*}{m\pi}}$$

όπου m η ατομική μάζα, ενώ οι Speedy et al. [4] έχουν προτείνει την προσαρμογή:

$$D_{SP}^* = D_{CC}^* \left(1 - \frac{\rho^*}{1.09} \right) [1 + \rho^{*2} (0.4 - 0.83\rho^{*2})]$$

Αργότερα οι Zhu et al. [5] πρότειναν την παρακάτω έκφραση για LJ ρευστό:

$$D_{LJ}^* = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^*} A \times B$$

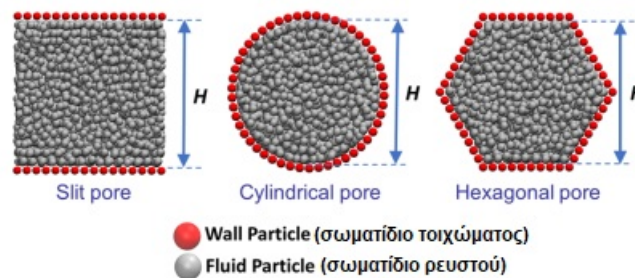
με:

$$A = \left(1 - \frac{\rho^*}{\alpha T^{*b}} \right) \left[1 + \rho^{*c} \left(\frac{P_1(\rho^* - 1)}{P_2(\rho^* - 1) + T^{*(P_3+P_4\rho^*)}} + P_5 \right) \right], B = e^{-\frac{\rho^*}{2T^*}}$$

όπου a , b , c , P_1, P_2, P_3, P_4 και P_5 ένα σετ σταθερών.

Οι Leverant et al. μελέτησαν τη διάχυση σε νανοαγωγούς τόσο για ρευστά Lennard-Jones (2021)[6], όσο και για πραγματικά ρευστά (2023)[2]. Η τελευταία εργασία (2023) αφορά bulk μοριακά ρευστά καθώς και νανοπεριορισμένα ρευστά σε νανοαγωγούς με διατομή σχισμής (*slit pore*), κυλινδρική (*cylindrical pore*) και εξαγωνική (*hexagonal pore*), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1.

Η παρούσα μελέτη χρησιμοποιεί δεδομένα που προήλθαν από τις προσομοιώσεις MD [2] για δέκα μοριακά ρευστά. Τα αντίστοιχα σετ δεδομένων περιέχουν τιμές θερμοκρασίας, πυκνότητας, συντελεστή διάχυσης και ύψους (μεγέθους) των νανοπόρων. Τα ρευστά βρίσκονται σε συνθήκες θερμοκρασίας και πυκνότητας που αντιστοιχούν στην υγρή κατάσταση. Μετά από επεξεργασία των δεδομένων - η οποία περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω - γίνεται χρήση της μεθόδου SR για κάθε ρευστό και εξάγονται κατάλληλες εξισώσεις.



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση της γεωμετρίας σχισμής (*slit pore*), κυλίνδρου (*cylindrical pore*) και εξαγώνου (*hexagonal pore*) [6]

Οι νανοαγωγοί της μελέτης (όπως αναφέρεται στην αντίστοιχη εργασία των Leverant et al.[2]), έχουν τοιχώματα που απαρτίζονται από άτομα άνθρακα, με τις τιμές των παραμέτρων LJ να είναι $\sigma_C = 3.4\text{\AA}$ και $\varepsilon_C = 43.28\text{kJ/mol}$. Για τα bulk ρευστά η προσομοίωση έγινε εισάγοντας τα σωματίδια του ρευστού σε κυβικό "κουτί" πλευράς $15\sigma_C$ ($51\text{\AA}$). Τα τοιχώματα των αγωγών αποτελούνται επίσης από άτομα άνθρακα, τοποθετημένα σε απλό κυβικό πλέγμα απόστασης $1\sigma_C$ ($3.4\text{\AA}$). Στη διατομή σχισμής κάθε τοίχωμα αποτελείται από πλέγμα ατόμων άνθρακα 15×15 , ενώ η πλευρική διάσταση κάθε πόρου (αγωγού) είναι $15\sigma_C$ ($51\text{\AA}$). Τα σωματίδια του ρευστού εισάγονται τυχαία στο χώρο του αγωγού, ανάλογα με την πυκνότητα του ρευστού και τον διαθέσιμο όγκο ανάμεσα στα τοιχώματα.

H ($\text{\AA}$)	H*(reduced) – Ammonia
34	10.60882154714061
51	15.913232320710915
68	21.21764309428122
102	31.82646464142183
153	47.73969696213275

Πίνακας 2.1: Διακριτές τιμές του ύψους H των νανο-αγωγών και οι αντίστοιχες κανονικοποιημένες για το μόριο της αμμωνίας

Για την κυλινδρική διατομή, το ύψος H του πόρου είναι η διάμετρος του αντίστοιχου κυλίνδρου, ενώ στην εξαγωνική διατομή το H αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ δύο απέναντι πλευρών του εξαγώνου. Πρόκειται δηλαδή για τη διάμετρο του κύκλου που εγγράφεται σε εξαγώνο του ίδιου ύψους H . Πέντε διαφορετικά μεγέθη αγωγών χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις: $10\sigma_C$ (34Å), $15\sigma_C$ (51Å), $20\sigma_C$ (68Å), $30\sigma_C$ (102Å), και $45\sigma_C$ (153Å). Ενδεικτικά, οι τιμές ύψους H με τις αντίστοιχες κανονικοποιημένες H^* (reduced) για την αμμωνία, φαίνονται αναλυτικά στον πίνακα 2.1. Επίσης, στον παρακάτω πίνακα 2.2 απεικονίζονται οι παράμετροι ενέργειας και απόστασης ϵ και σ αντίστοιχα, καθώς και η μοριακή μάζα m κάθε μορίου από τα ρευστά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)	m (g/mol)
Ammonia	0.62370335	3.20488	17.031
Carbon Disulfide	0.748202	4.29901	76.143
Ethane	0.425241445	4.17587	30.07
n-Hexane	0.863956123	5.61841	86.18
n-Heptane	0.802929	5.94356	100.204
n-Octane	0.95051866	6.17328	114.23
n-Nonane	0.988335	6.43057	128.258
n-Decane	0.864155	6.71395	142.285
Cyclohexane	0.446862	5.73075	84.161
Toluene	0.696991	5.4545	92.121

Πίνακας 2.2: Σταθερές ϵ , σ και m για κάθε μοριακό ρευστό

Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι σε προσομοιώσεις MD, είναι απαραίτητος ο καθορισμός του τρόπου αλληλεπίδρασης των σωματιδίων και του δυναμικού μεταξύ τους. Βασική έκφραση που χρησιμοποιείται και περιγράφει το δυναμικό αλληλεπίδρασης των σωματιδίων σε σχέση με τις παραμέτρους σ και ϵ του πίνακα 3.2, είναι αυτή του δυναμικού Lennard-Jones:

$$u_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

το οποίο είναι συνάρτηση της απόστασης r_{ij} μεταξύ των i και j σωματιδίων. Το δυναμικό LJ έχει μελετηθεί εκτενώς και χρησιμοποιείται συχνά σε μοριακά μοντέλα για να περιγράψει τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Επίσης είναι κατάλληλο για την περιγραφή των χαρακτηριστικών της αλληλεπίδρασης ακόμα και ανάμεσα σε απλά άτομα και μόρια, για συστήματα bulk ρευστών, αλλά και πολλαπλών σωματιδίων.

2.2 Μεθοδολογία

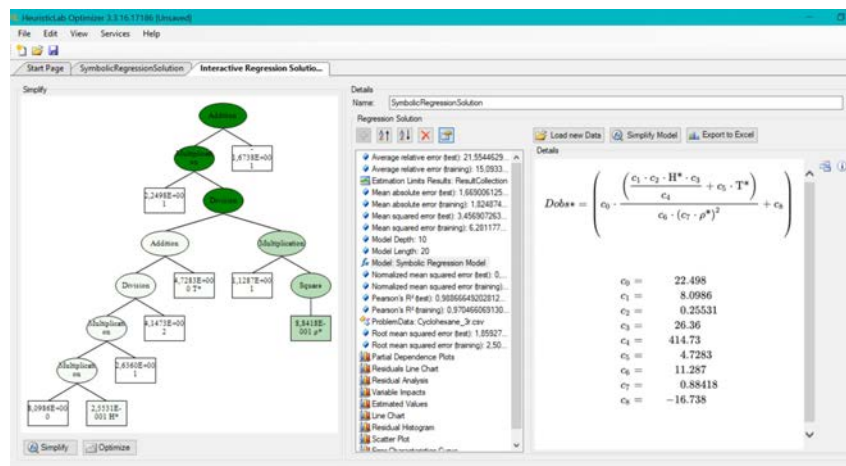
Αρχικά δημιουργήθηκαν για κάθε ρευστό 4 ξεχωριστά σει δεδομένων, ένα για κάθε περίπτωση: bulk, slit, cylindrical και hexagonal pore. Στη συνέχεια έγινε μετατροπή τιμών των παραμέτρων της θερμοκρασίας, της πυκνότητας, του ύψους H και του συντελεστή διάχυσης στις αντίστοιχες κανονικοποιημένες (reduced) τιμές:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad \rho^* = \rho \sigma^3 \quad H^* = \frac{H}{\sigma} \quad D^* = \frac{D}{\sigma} \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$$

Στις παραπάνω τιμές, οι παράμετροι Lennard-Jones σ και ε , αναφέρονται στην απόσταση όπου η δυναμική ενέργεια του ζεύγους σωματιδίων είναι μηδέν και στο βάθος του πηγαδιού δυναμικού (για απόσταση σωματιδίων $2^{1/6}\sigma$) αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε, οι τιμές των παραμέτρων σ και ε για όλα τα ρευστά της εργασίας φαίνονται στον πίνακα 3.2.

Η διαδικασία βασίζεται εξολοκλήρου στη συμβολική παλινδρόμηση (SR), για να εξαχθούν εκφράσεις που ταιριάζουν με δεδομένα από μια άγνωστη συνάρτηση. Η διαδικασία ενσωματώνει μαθηματικούς τελεστές ως δομικά στοιχεία για την αναλυτική περιγραφή φυσικών φαινομένων. Πλεονέκτημα της μεθόδου SR είναι ότι δεν απαιτεί εκ των προτέρων γνώση του συστήματος, καθώς βασίζεται πλήρως σε δεδομένα. Επίσης, μπορεί να εντοπίσει διφορούμενες σχέσεις σε σύνολα δεδομένων και έτσι να παρέχει μια πιο πλήρη λύση. Εξάλλου, πολλές φορές οι εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα είναι εν μέρει γνωστές, και εκεί η εφαρμογή της μεθόδου SR παρέχει βαθύτερη κατανόηση του συστήματος [7].

Σε κάθε ρευστό παρουσιάζονται τα διαγράμματα συσχέτισης (pairplot - correlation plot) της στοχευμένης παραμέτρου (συντελεστής διάχυσης D^*) με τη θερμοκρασία, την πυκνότητα και το ύψος H^* , για επιβεβαίωση της αλληλοεξάρτησής τους και της μορφής της εξίσωσης που πρέπει να αναμένεται. Για την εξαγωγή των εξισώσεων χρησιμοποιήθηκε το ελεύθερο λογισμικό ευρετικής βελτιστοποίησης HeuristicLab (HL), που χρησιμοποιεί γραφική διεπαφή χρήστη (GUI), ώστε να μην χρειάζεται πολύπλοκους χειρισμούς και εξοικείωση με γλώσσες προγραμματισμού (Architecture and Design of the HeuristicLab Optimization Environment - S. Wagner et al.[8]). Το λογισμικό HL επιτρέπει την παραμετροποίηση και τον χειρισμό υπαρχόντων ή τον καθορισμό νέων αλγορίθμων, με αποτέλεσμα τον πλήρη έλεγχο των παραγόμενων εξισώσεων. Μια επισκόπηση των δυνατοτήτων και της λειτουργίας του λογισμικού HL φαίνεται στο στιγμιότυπο του σχήματος 2.2, κατά την επεξεργασία εξίσωσης για το κυκλοεξάνιο (cyclohexane).

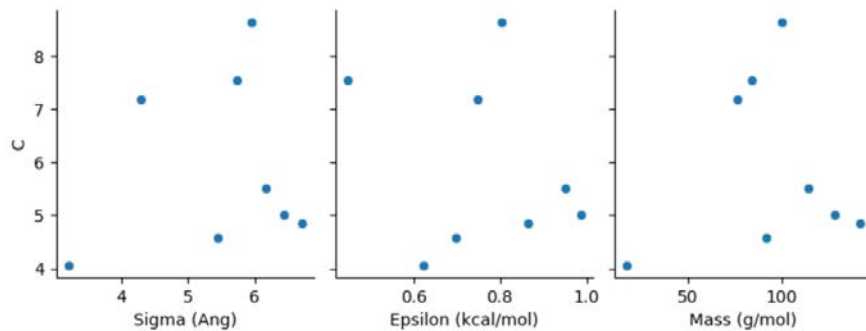


Σχήμα 2.2: Στιγμιότυπο του λογισμικού HL κατά την επεξεργασία για το μόριο του κυκλοεξανίου

Γενικά, οι ευρετικοί αλγόριθμοι βελτιστοποίησης (heuristic optimization) μειονεκτούν όσον αφορά το χρόνο που απαιτείται για την αξιολόγηση χιλιάδων εξισώσεων. Αυτός είναι ένας από τους λόγους που η SR ταιριάζει καλύτερα σε εφαρμογές όπου ο αριθμός των παραμέτρων εισόδου είναι όσο το δυνατόν μικρότερος [7]. Επιπλέον, με τη χρήση του λογισμικού HeuristicLab αποδεχόμαστε και ορισμένα μειονεκτήματά του, με κυριότερο την αναπόφευκτη προσθήκη μιας αριθμητικής σταθεράς C στο τέλος κάθε

εξίσωσης. Όπως αποδεικνύεται παρακάτω, η σταθερά τοποθετείται εκεί από το λογισμικό HL και εξυπηρετεί όπως φαίνεται τη βελτιστοποίηση του σφάλματος κάθε εξίσωσης.

Μελετήθηκε η προέλευση της σταθεράς C και αν η παρουσία της εξαρτάται από το εκάστοτε μοριακό ρευστό, κατασκευάζοντας το διάγραμμα συσχέτισης της C με τη μοριακή μάζα m και τις παραμέτρους ϵ και σ , για συγκεκριμένο τύπο εξίσωσης bulk ρευστών. Από τα διαγράμματα συσχέτισης του σχήματος 2.3 δεν προκύπτει κάποια σαφής εξάρτηση της σταθεράς C από τα χαρακτηριστικά του ρευστού (π.χ. ανάλογη ή αντιστρόφως ανάλογη σχέση), οπότε αβίαστα συνάγεται ότι η παρουσία της σταθεράς εξυπηρετεί τη βελτιστοποίηση του στατιστικού σφάλματος κάθε εξίσωσης.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα συσχέτισης της σταθεράς C σε εξισώσεις bulk ρευστών, με τις παραμέτρους σ , ϵ και m.

Η ίδια διαδικασία με αυτή της παρούσας εργασίας, μπορεί να υλοποιηθεί και με το ελεύθερο πακέτο ανοικτού κώδικα PySR της Python, όπου στα αποτελέσματα της συμβολικής παλινδρόμησης απουσιάζει η παραπάνω σταθερά C. Τα μειονεκτήματα του λογισμικού HL που επιλέχθηκε, παρότι είναι αναπόφευκτα, δεν αλλάζουν την ουσία και το στόχο της παρούσας εργασίας, αφού φαίνεται με σαφήνεια η γενική μορφή των εξισώσεων που είχαμε σκοπό να παρουσιάσουμε. Οι εκφράσεις που παρατίθενται συνοδεύονται από τα συνήθη στατιστικά μέτρα (R^2 , MSE, MAE, AAD) με σκοπό τον έλεγχο της ακρίβειας και της προσαρμογής (fitting) κάθε εξίσωσης στα δεδομένα. Στις παρακάτω εκφράσεις, $\bar{Y}_{exp}$ είναι η μέση τιμή της αναμενόμενης τιμής του μεγέθους, $Y_{pred,i}$ η τιμή της πρόβλεψης, $Y_i = Y_{exp,i} - Y_{pred,i}$ και $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$.

Συντελεστής προσδιορισμού Pearson:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{exp,i} - \bar{Y}_{exp})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{exp,i} - Y_{pred,i})^2}$$

Μέσο τετραγωνικό σφάλμα: (Mean Squared Error)

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2$$

Ρίζα μέσου τετραγωνικού σφάλματος: (Root Mean Squared Error)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}$$

Μέσο απόλυτο σφάλμα : (Mean Absolute Error)

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - \bar{Y}|$$

Μέση απόλυτη απόκλιση : (Average Absolute Deviation)

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_{exp,i} - Y_{pred,i}|}{Y_{exp,i}}$$

Σε κάθε αποτέλεσμα του λογισμικού HL έγινε επεξεργασία της μορφής της εξίσωσης ώστε να ανταποκρίνεται στη φυσική συμπεριφορά του συστήματος και αναπροσαρμογή των σταθερών ώστε να υπάρχει το βέλτιστο αποτέλεσμα. Στη συνέχεια, και με βάση τις παραχθείσες εξισώσεις, παρατίθεται το αντίστοιχο διάγραμμα ισοτιμίας (σύγκριση της πρόβλεψης D_{SR}^* με την παρατηρούμενη τιμή D_{MD}^*). Σε κάθε διάγραμμα υπάρχει ως σημείο αναφοράς η διακεκομμένη γραμμή των 45° που υποδεικνύει τα σημεία πλήρους συμφωνίας μεταξύ παρατηρούμενης και προβλεπόμενης τιμής. Η συσχέτιση 1:1 που αντιπροσωπεύει η διακεκομμένη γραμμή, βοηθά στην οπτικοποίηση και κατανόηση της ακρίβειας που επιτυγχάνεται κάθε φορά.

Για τον ποιοτικό έλεγχο των εξισώσεων βασιζόμαστε σε καθιερωμένες συσχετίσεις του συντελεστή διάχυσης. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, ο συντελεστής D^* αυξάνεται γραμμικά με αυτή[9]. Γενικά, η επίδραση της παραμέτρου T^* είναι σημαντική, αφού η αύξησή της σημαίνει αυξημένη κινητικότητα των σωματιδίων του ρευστού, η οποία οδηγεί σε αξιοσημείωτη άνοδο των τιμών του συντελεστή διάχυσης[3] - γεγονός που φαίνεται και από την παρουσία της παραμέτρου T^* στις εξισώσεις. Επίσης, η διάχυση σε νανοκλίμακα επηρεάζεται από το εύρος - μέγεθος του πόρου [10]. Συγκεκριμένα, δείχνει αυξητική συμπεριφορά καθώς αυξάνεται το ύψος του καναλιού [11],[12].

Κεφάλαιο 3

Συμβολικές εκφράσεις για τον συντελεστή διάχυσης

3.1 Αμμωνία (*Ammonia*)

Στον πίνακα 3.1 φαίνεται το εύρος τιμών σε όλα τα σετ δεδομένων της αμμωνίας (NH_3). Η θερμοκρασία και η πυκνότητα διατηρούν τις ίδιες ακραίες τιμές σε όλες τις περιπτώσεις. Διαπιστώνεται η ίδια σχεδόν διακύμανση του συντελεστή D_{MD}^* , είτε για bulk είτε για περιορισμένο ρευστό.

Πίνακας 3.1: Εύρος τιμών στο σετ δεδομένων της αμμωνίας (*Ammonia*)

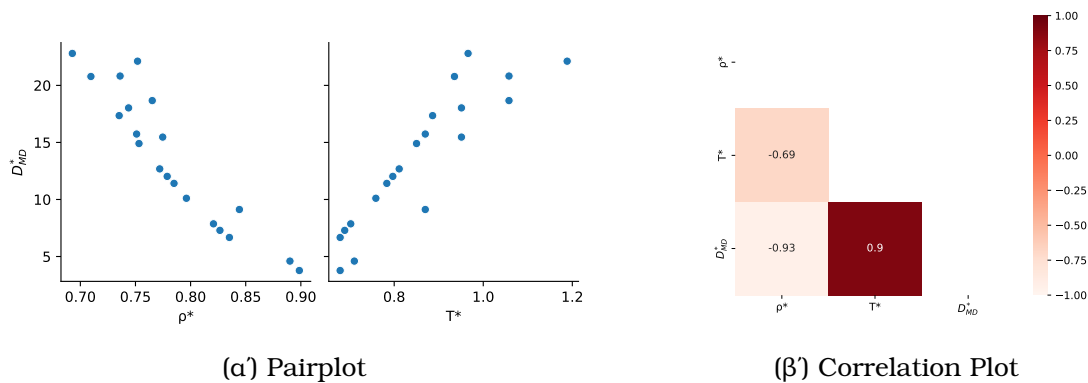
	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.678647 - 1.188429	0.692729 - 0.898632	3.772430 - 22.802075
slit	10.608822 - 47.739697	0.678647 - 1.188429	0.692729 - 0.898632	3.313649 - 23.986962
cyl ¹	10.608822 - 47.739697	0.678647 - 1.188429	0.692729 - 0.898632	2.253017 - 23.829021
hex ²	10.608822 - 47.739697	0.678647 - 1.188429	0.692729 - 0.898632	2.750264 - 23.614643

¹ cylindrical ² hexagonal

Κατά τη διαδικασία της συμβολικής παλινδρόμησης, στις περισσότερες εκφράσεις παρουσιάστηκε ο παράγοντας ρ^{*-3} , γεγονός που αποδεικνύει την επίδρασή του στην τιμή του D^* . Έτσι προτιμήθηκε ο όρος αυτός να περιέχεται σε όλες σχεδόν τις εκφράσεις της αμμωνίας.

3.1.1 *Ammonia* bulk

Τα διαγράμματα του σχήματος 3.1 υποδηλώνουν αντιστρόφως ανάλογη εξάρτηση του συντελεστή D_{MD}^* από την πυκνότητα και ανάλογη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το Correlation Plot με αρνητική συσχέτιση -0.93 και θετική 0.9 αντίστοιχα.

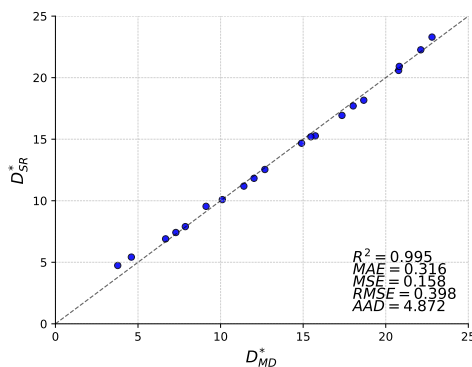


Σχήμα 3.1: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Ammonia bulk*) με τις παραμέτρους ρ^* και T^*

Οι συμβολικές εκφράσεις που προέκυψαν από επεξεργασία του σει δεδομένων της αμμωνίας φαίνονται παρακάτω. Και οι δύο εξισώσεις που επιλέχθηκαν παρουσιάζουν ικανοποιητική ακρίβεια (με $R^2 > 0.98$). Η έκφραση με την επόμενη καλύτερη ακρίβεια από την E_1 είναι η E_2 (που περιέχει τον όρο ρ^{*-2}), με ελαφρώς μεγαλύτερη απόκλιση από τις τιμές D_{MD}^* , παραμένοντας όμως αρκετά ακριβής. Σημειώνεται εδώ ότι έκφραση με τον όρο $\frac{T^*}{\rho^*}$ δεν παρατίθεται, αφού παρουσιάζει χειρότερες επιδόσεις από τις E_1, E_2 .

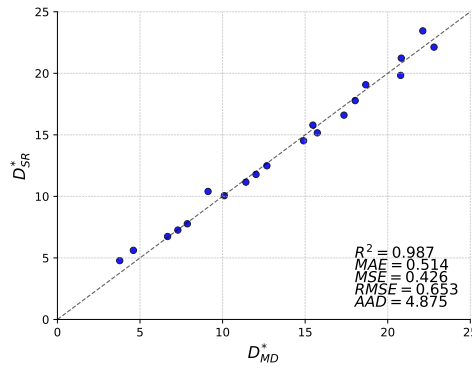
$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_1 \quad D_{SR}^* &= c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_2 & \begin{cases} c_1 \sim 9.41 \\ c_2 \sim 4.06 \end{cases} \\ \text{Εξίσωση } E_2 \quad D_{SR}^* &= c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_4 & \begin{cases} c_3 \sim 14.79 \\ c_4 \sim 7.65 \end{cases} \end{aligned}$$

Τα διαγράμματα ισοτιμίας (identity plot) με τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_1 και E_2 φαίνονται στα σχήματα 3.2 και 3.3 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia bulk*) — E_1 : $D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_2$

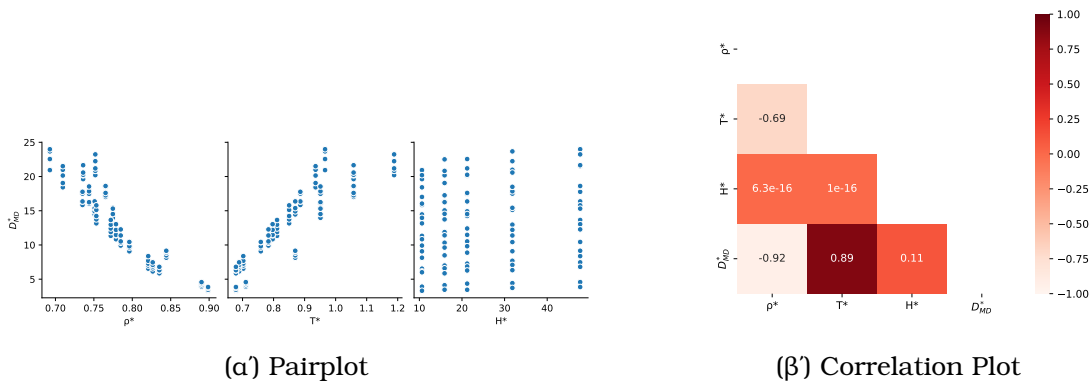
Το διάγραμμα του σχήματος 3.2 παρουσιάζει πολύ ικανοποιητική εικόνα, με όλες τις τιμές να συγκεντρώνονται πάνω ή κοντά στην ευθεία. Το αντίστοιχο της εξίσωσης E_2 έχει μικρή διαφορά, χωρίς όμως μεγάλη απόκλιση από την διακεκομμένη ευθεία αναφοράς του διαγράμματος.



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia bulk*) — $E_2 : D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_4$

3.1.2 Ammonia slit pore

Στο σχήμα 3.4 συμπεραίνουμε ανάλογη συμπεριφορά θερμοκρασίας - συντελεστή D_{MD}^* (συσχέτιση 0.89) και για την πυκνότητα έχουμε πάλι αρνητική συσχέτιση (-0.92) με διάγραμμα που προσομοιάζει σε αντιστρόφως ανάλογη σχέση. Η επίδραση του ύψους H^* είναι πολύ μικρή.



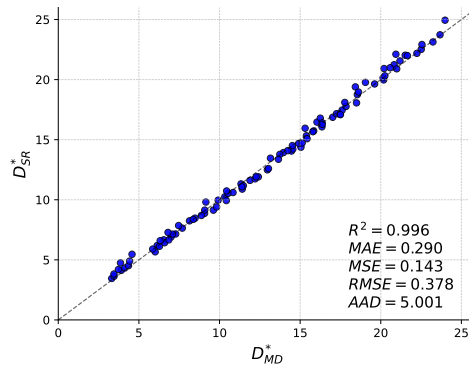
Σχήμα 3.4: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Ammonia slit pore*) με τα ρ^* , T^* και H^*

Η διαδικασία έδωσε τις παρακάτω εξισώσεις:

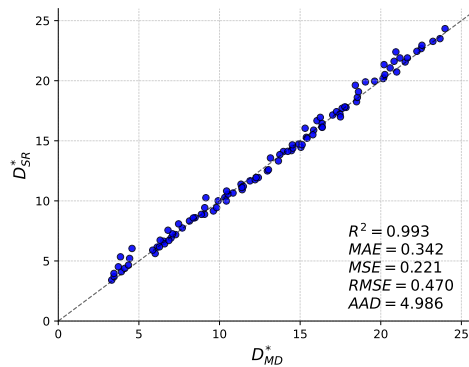
$$\text{Εξίσωση } E_3 \quad D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3 \quad \left| \begin{array}{l} c_1 \sim 0.025 \\ c_2 \sim 9.24 \\ c_3 \sim 5.56 \end{array} \right.$$

$$\text{Εξίσωση } E_4 \quad D_{SR}^* = c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} + c_5 \cdot H^* - c_6 \quad \left| \begin{array}{l} c_4 \sim 9.63 \\ c_5 \sim 0.052 \\ c_6 \sim 6.25 \end{array} \right.$$

Η μελέτη εναλλακτικών εκφράσεων, για παράδειγμα με γινόμενο της μορφής $H^* \cdot T^* / \rho^*$, δεν έδωσε καλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τις άλλες δύο εκφράσεις. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξίσωση E_4 , όμοια με την αντίστοιχη bulk, με προσθήκη του όρου H^* εκτός κλάσματος, με πολύ μικρό όμως συντελεστή. Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_3 και E_4 φαίνονται στα σχήματα 3.5 και 3.6 αντίστοιχα. Παρατηρείται άριστη προσαρμογή στα δεδομένα MD και στις δύο περιπτώσεις.



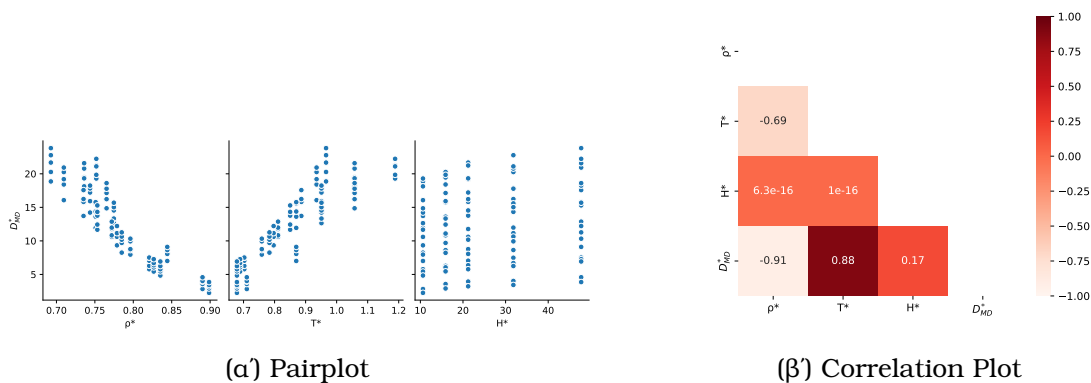
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia slit pore*) — E_3 : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia slit pore*) — E_4 : $D_{SR}^* = c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} + c_5 \cdot H^* - c_6$

3.1.3 Ammonia cylindrical pore

Στο σχήμα 3.7 φαίνεται παρόμοια επίδραση της θερμοκρασίας (θετική συσχέτιση 0.88) και της πυκνότητας (αρνητική συσχέτιση -0.92) Η ποσοτική σχέση του ύψους H^* παραμένει μικρή (0.17) αλλά με αρκετά διαφορετική τιμή από την αντίστοιχη της γεωμετρίας σχισμής. Οι παρακάτω εκφράσεις που προέκυψαν είναι πανομοιότυπες με τις αντίστοιχες της



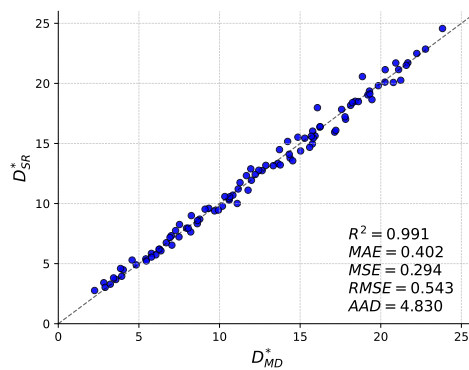
Σχήμα 3.7: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Ammonia cylindrical pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

γεωμετρίας σχισμής, με αξιοσημείωτο τον μεγαλύτερο συντελεστή του ύψους H^* και στις δύο εξισώσεις.

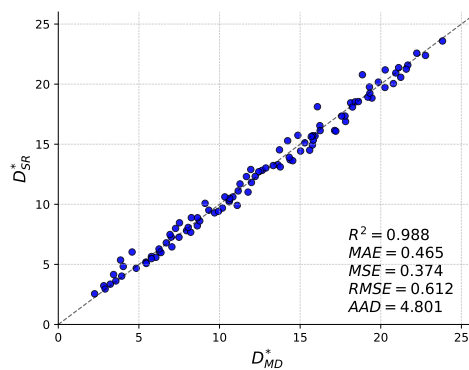
Εξίσωση E_5	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$	$c_1 \sim 0.035$ $c_2 \sim 8.72$ $c_3 \sim 5.91$
Εξίσωση E_6	$D_{SR}^* = c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} + c_5 \cdot H^* - c_6$	$c_4 \sim 9.25$ $c_5 \sim 0.075$ $c_6 \sim 6.90$

Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_5 και E_6 φαίνονται στα σχήματα 3.8 και 3.9 αντίστοιχα.

Εδώ παρατηρείται λιγότερο ακριβής προσαρμογή για παρόμοιες εξισώσεις με αυτές της γεωμετρίας σχισμής, αλλά στην εξίσωση E_5 η ακρίβεια είναι σε πολύ καλά επίπεδα ($R^2 > 0.99$).



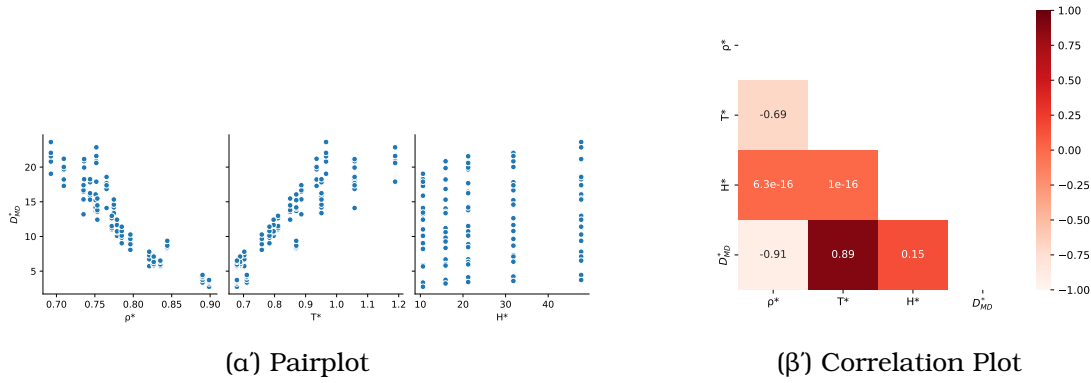
Σχήμα 3.8: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia cyl. pore*) — E_5 : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia cyl. pore*) — E_6 : $D_{SR}^* = c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} + c_5 \cdot H^* - c_6$

3.1.4 Ammonia hexagonal pore

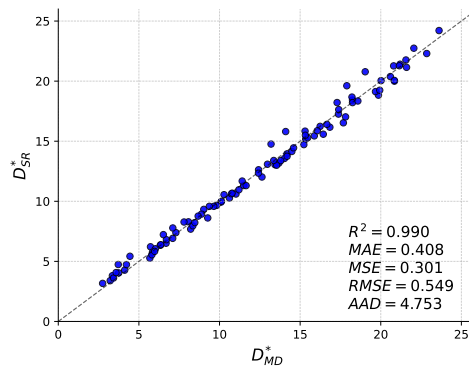
Η αλληλοσυσχέτιση των παραμέτρων του προβλήματος (σχήμα 3.10) είναι πάλι της ίδιας μορφής, ενώ οι παραγόμενες εξισώσεις φαίνονται παρακάτω. Η μορφή τους είναι η ίδια, με καλά στατιστικά ιδίως για την E_7 . Στην E_8 η προσθήκη του ύψους H^* σε ξεχωριστό όρο εκτός του κλάσματος, έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα.



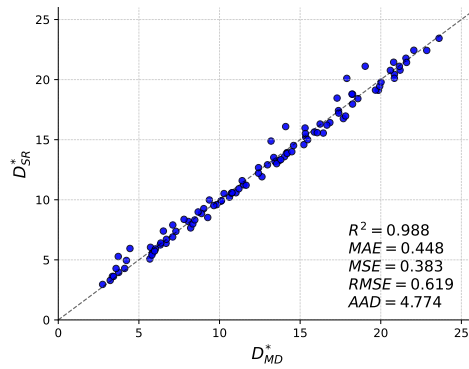
Σχήμα 3.10: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Ammonia hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_7 \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3 \\ \text{Εξίσωση } E_8 \quad D_{SR}^* &= c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} + c_5 \cdot H^* - c_6 \end{aligned}$$

$c_1 \sim 0.030$
$c_2 \sim 8.66$
$c_3 \sim 5.38$
$c_4 \sim 9.21$
$c_5 \sim 0.062$
$c_6 \sim 6.32$



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia hex. pore*) — E_7 : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$



Σχήμα 3.12: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ammonia hex. pore*) — E_8 : $D_{SR}^* = c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} + c_5 \cdot H^* - c_6$

Στα διαγράμματα ισοτιμίας των εξισώσεων E_7 και E_8 (σχ. 3.11 και 3.12) φαίνεται λίγο μεγαλύτερη απόκλιση στις υψηλές τιμές, σε αντίθεση με τις μεσαίες και χαμηλές τιμές όπου η προσαρμογή είναι πολύ καλή.

3.2 Διθειάνθρακας (*Carbon Disulfide*)

Στον πίνακα 3.2 φαίνεται το εύρος τιμών σε όλα τα σει δεδομένων του διθειάνθρακα (CS_2). Έχουμε πάλι σύμπτωση των ακραίων τιμών θερμοκρασίας και πυκνότητας, ενώ η μέγιστη τιμή του συντελεστή D^* κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Στην εξαγωνική διατομή, ο τελευταίος παίρνει και πολύ χαμηλές τιμές.

Πίνακας 3.2: Εύρος τιμών στο σει δεδομένων του διθειάνθρακα (*Carbon Disulfide*)

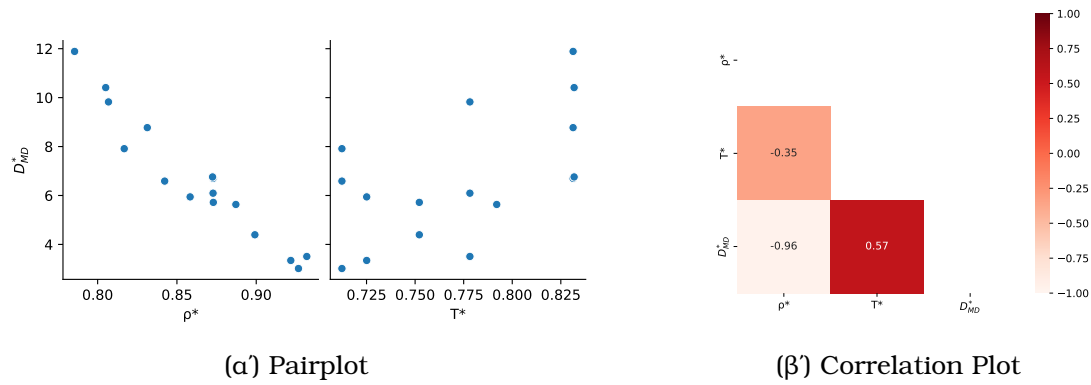
	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.712332 - 0.831851	0.785463 - 0.931894	3.015052 - 11.888139
slit	7.908798 - 35.589589	0.712332 - 0.831851	0.785463 - 0.931894	3.391254 - 13.539583
cyl ¹	7.908798 - 35.589589	0.712332 - 0.831851	0.785463 - 0.931894	1.335209 - 12.401702
hex ²	7.908798 - 35.589589	0.712332 - 0.831851	0.785463 - 0.931894	0.671757 - 12.446083

¹ cylindrical ² hexagonal

3.2.1 Carbon Disulfide bulk

Τα διαγράμματα του σχ.3.13 δείχνουν σχεδόν αντιστρόφως ανάλογη εξάρτηση από την πυκνότητα (συσχέτιση -0.96), ενώ η σχέση για τη θερμοκρασία και τον συντελεστή D_{MD}^* δεν είναι τόσο σαφής (θετική συσχέτιση 0.57). Παρόλα αυτά, στις εξισώσεις bulk, slit pore και cylindrical pore - όπως φαίνεται παρακάτω - η ανάλογη συσχέτιση με τη θερμοκρασία λειτουργεί πολύ καλά, δίνοντας γενικά καλή προσαρμογή και υψηλό συντελεστή R^2 .

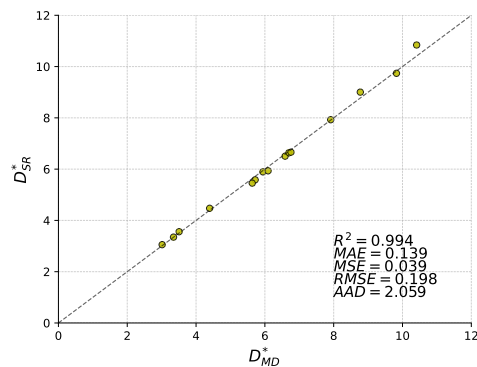
Στις παρακάτω συμβολικές εκφράσεις που έδωσε η διαδικασία, καλά αποτελέσματα έδωσαν και οι τρεις όροι: ρ^{*-3} , ρ^{*-4} , ρ^{*-5} (με αποδοτικότερο τον δεύτερο όρο), όχι όμως και ο απλός όρος ρ^{*-1} που δοκιμάστηκε επίσης.



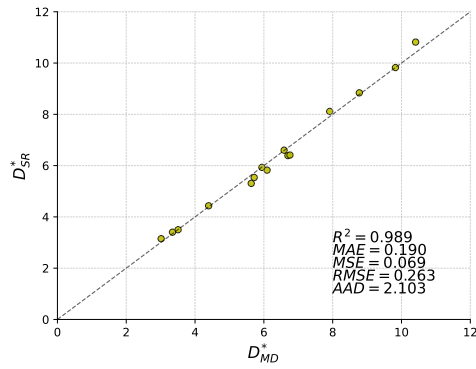
Σχήμα 3.13: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Carbon Disulfide bulk*) με τα ρ^* και T^*

$$\begin{aligned}
 \text{Εξίσωση } E_9 \quad D_{SR}^* &= c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*4}} - c_2 & \begin{cases} c_1 \sim 7.67 \\ c_2 \sim 4.36 \end{cases} \\
 \text{Εξίσωση } E_{10} \quad D_{SR}^* &= c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*5}} - c_4 & \begin{cases} c_3 \sim 5.41 \\ c_4 \sim 2.49 \end{cases} \\
 \text{Εξίσωση } E_{11} \quad D_{SR}^* &= c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_6 & \begin{cases} c_5 \sim 11.33 \\ c_6 \sim 7.18 \end{cases}
 \end{aligned}$$

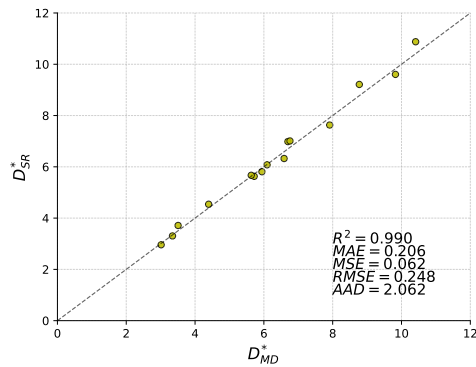
Τα πολύ καλά διαγράμματα ισοτιμίας, με τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_9 , E_{10} και E_{11} φαίνονται στα σχήματα 3.14, 3.15 και 3.16 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.14: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Carbon Disulfide bulk*) — $E_9 : D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*4}} - c_2$



Σχήμα 3.15: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Carbon Disulfide bulk*) — $E_{10} : D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*5}} - c_4$



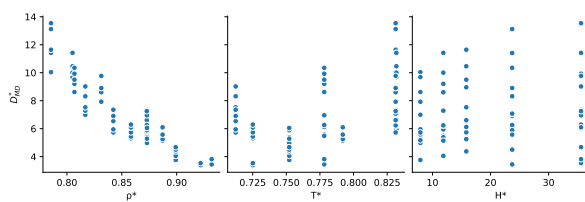
Σχήμα 3.16: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Carbon Disulfide bulk*) — $E_{11} : D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_6$

3.2.2 Carbon Disulfide slit pore

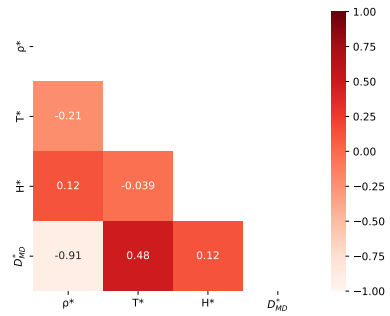
Η εξάρτηση της θερμοκρασίας (σχ.3.17) παραμένει η ίδια και εδώ (με μικρότερη συσχέτιση 0.48), ενώ πολύ μικρή επίδραση έχει το ύψος H^* (πολύ μικρή συσχέτιση 0.12).

Από τις εξισώσεις που προέκυψαν, τίθεται υπό συζήτηση και η μορφή της E_{14} , με παρεμφερή στατιστικά και έναν επιπλέον όρο θερμοκρασίας T^{*2} .

Εξίσωση E_{12}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*4}} - c_3$	$c_1 \sim 0.028$ $c_2 \sim 6.87$ $c_3 \sim 4.30$
Εξίσωση E_{13}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$	$c_4 \sim 0.034$ $c_5 \sim 10.52$ $c_6 \sim 7.40$
Εξίσωση E_{14}	$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*5}} + c_9 \cdot T^{*2} - c_{10}$	$c_7 \sim 0.024$ $c_8 \sim 4.46$ $c_9 \sim 2.34$ $c_{10} \sim 3.37$



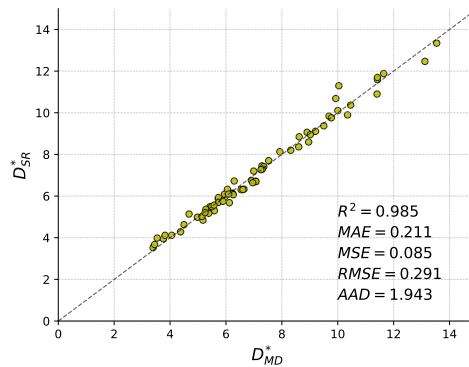
(α') Pairplot



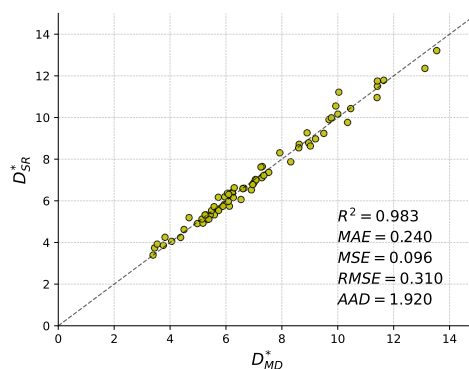
(β') Correlation Plot

Σχήμα 3.17: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Carbon Disulfide slit pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

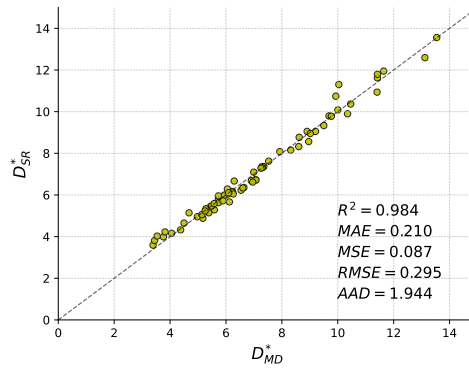
Τα διαγράμματα ισοτιμίας με τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_{12} , E_{13} και E_{14} εικονίζονται στα σχήματα 3.18, 3.19 και 3.20 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.18: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Carbon Disulfide slit pore*) — E_{12} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*4}} - c_3$



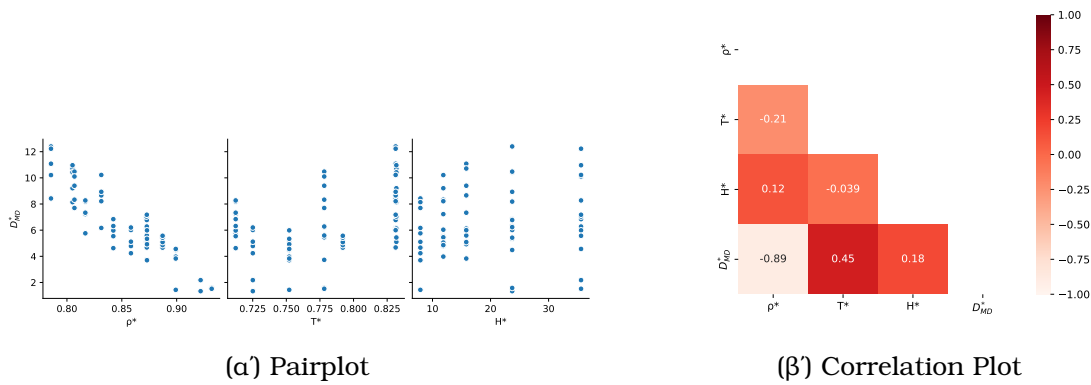
Σχήμα 3.19: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Carbon Disulfide slit pore*) — E_{13} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$



Σχήμα 3.20: Διάγραμμα ισοτιμίας (CS_2 slit pore) — E_{14} : $D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*5}} + c_9 \cdot T^{*2} - c_{10}$

3.2.3 Carbon Disulfide cylindrical pore

Παρόμοια εικόνα έχουμε και εδώ (σχήμα 3.21), με μικρή συσχέτιση της θερμοκρασίας (0.45).

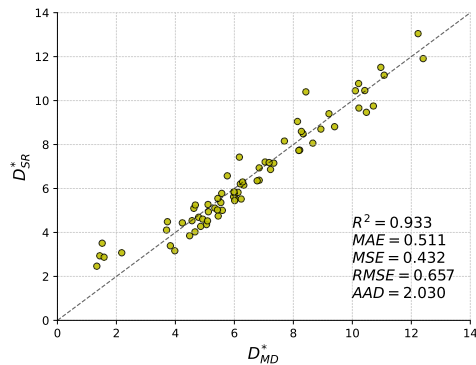


Σχήμα 3.21: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (Carbon Disulfide cylindrical pore) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

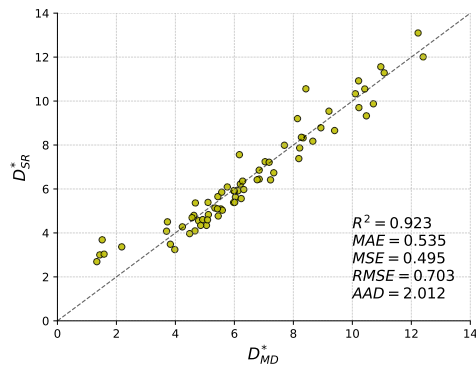
Στις εξισώσεις με άθροισμα $H^* + T^*$ προτιμήθηκε ο όρος ρ^{*-3} , ενώ ο όρος του γινομένου $H^* \cdot T^*$ που δοκιμάστηκε δεν είχε τόσο καλή ακρίβεια. Στην E_{15} ο όρος T^* συμμετέχει δύο φορές, τη μία σε γινόμενο με το ύψος H^* .

Εξίσωση E_{15}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*3}} + c_3 \cdot T^* - c_4$	$c_1 \sim 0.055$ $c_2 \sim 8.83$ $c_3 \sim 13.63$ $c_4 \sim 19.93$
Εξίσωση E_{16}	$D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_7$	$c_5 \sim 0.044$ $c_6 \sim 10.74$ $c_7 \sim 8.60$
Εξίσωση E_{17}	$D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* + c_9 \cdot T^*}{\rho^{*4}} - c_{10}$	$c_8 \sim 0.050$ $c_9 \sim 6.19$ $c_{10} \sim 4.71$

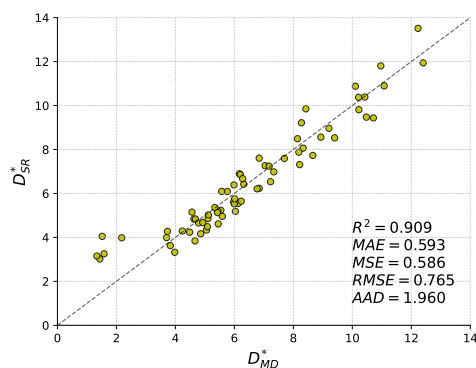
Τα διαγράμματα ισοτιμίας για τις E_{15} , E_{16} και E_{17} (σχήματα 3.22, 3.23 και 3.24 αντίστοιχα) έχουν εμφανώς χειρότερη προσαρμογή σε σχέση με τη γεωμετρία σχισμής, με αισθητά μεγαλύτερη διασπορά, κυρίως προς τις υψηλές τιμές.



Σχήμα 3.22: Διάγραμμα ισοτιμίας (CS_2 cyl. pore) — E_{15} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*3}} + c_3 \cdot T^* - c_4$



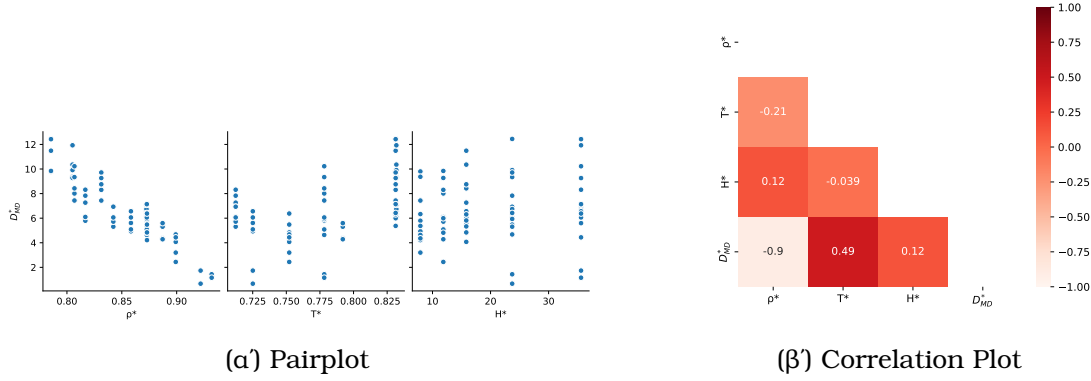
Σχήμα 3.23: Διάγραμμα ισοτιμίας (CS_2 cyl. pore) — E_{16} : $D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_7$



Σχήμα 3.24: Διάγραμμα ισοτιμίας ($C. Disulfide$ cyl. pore) — E_{17} : $D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* + c_9 \cdot T^*}{\rho^{*4}} - c_{10}$

3.2.4 Carbon Disulfide hexagonal pore

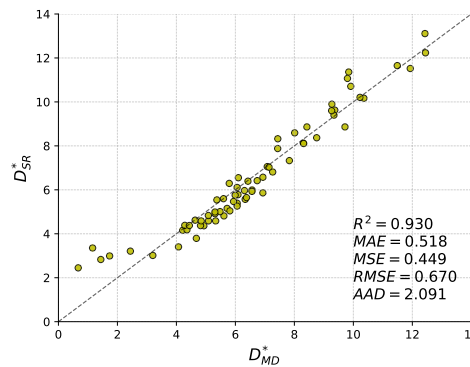
Στο σχήμα 3.25 οι συσχετίσεις των παραμέτρων ακολουθούν την ίδια μορφή (ποσοτικά και ποιοτικά) όπως και στην κυλινδρική διατομή.



Σχήμα 3.25: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (Carbon Disulfide hexagonal pore) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

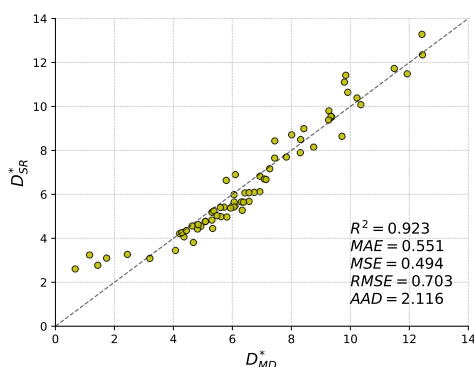
Στις παρακάτω συμβολικές εκφράσεις αποδίδει καλύτερα το άθροισμα $H^* + T^*$, με ποικιλία παρονομαστών πυκνότητας, ενώ η μορφή γινομένου που δοκιμάστηκε δεν απέδωσε τα αναμενόμενα.

Εξίσωση E_{18}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$	$c_1 \sim 0.035$ $c_2 \sim 11.54$ $c_3 \sim 9.31$
Εξίσωση E_{19}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*4}} - c_6$	$c_4 \sim 0.029$ $c_5 \sim 7.51$ $c_6 \sim 5.91$
Εξίσωση E_{20}	$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*5}} - c_9$	$c_7 \sim 0.025$ $c_8 \sim 5.06$ $c_9 \sim 3.65$

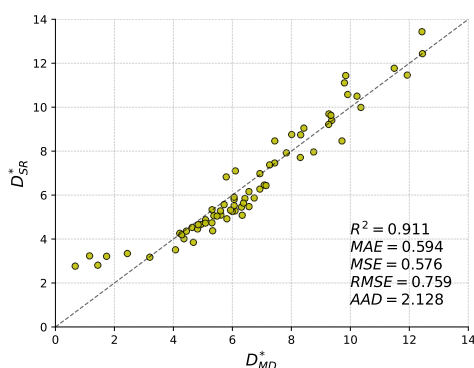


Σχήμα 3.26: Διάγραμμα ισοτιμίας (C. Disulfide hex pore) — $E_1 : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$

Στα αντίστοιχα διαγράμματα ισοτιμίας (σχήματα 3.26, 3.27 και 3.28) επαναλαμβάνεται η εικόνα της κυλινδρικής διατομής, με μικρές αποκλίσεις, ιδίως σε μικρές τιμές του συντελεστή διάχυσης.



Σχήμα 3.27: Διάγραμμα ισοτιμίας (*C. Disulfide hex pore*) — $E_{18} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*4}} - c_6$



Σχήμα 3.28: Διάγραμμα ισοτιμίας (*C. Disulfide hex pore*) — $E_{19} : D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*5}} - c_9$

3.3 Αιθάνιο (*Ethane*)

Στον πίνακα 3.3 φαίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές όλων των παραμέτρων. Η θερμοκρασία και η πίεση διατηρούν σταθερό εύρος τιμών σε όλα τα σετ δεδομένων του αιθανίου (C_2H_6).

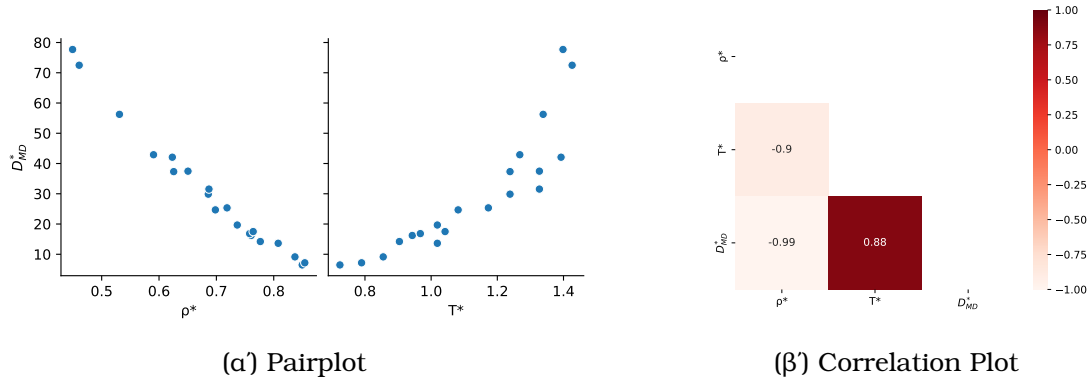
Πίνακας 3.3: Εύρος τιμών στο σετ δεδομένων του αιθανίου (*Ethane*)

	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.724334 - 1.426049	0.449289 - 0.854159	6.474835 - 77.693667
slit	8.142016 - 36.639072	0.724334 - 1.426049	0.449289 - 0.854159	5.747342 - 83.731145
cyl ¹	8.142016 - 36.639072	0.724334 - 1.426049	0.449289 - 0.854159	4.406129 - 80.129287
hex ²	8.142016 - 36.639072	0.724334 - 1.426049	0.449289 - 0.854159	4.733353 - 81.643204

¹ cylindrical ² hexagonal

3.3.1 Ethane bulk

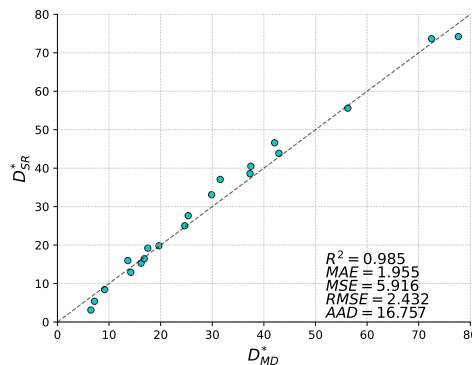
Η συμπεριφορά του συντελεστή διάχυσης σε σχέση με τη θερμοκρασία (σχήμα 3.29) είναι ανάλογη (θετική συσχέτιση 0.88), ενώ η σχέση με την πυκνότητα (συσχέτιση -0.99) πλησιάζει την καμπύλη της αντίστροφα ανάλογης συνάρτησης.



Σχήμα 3.29: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (Ethane bulk) με τις παραμέτρους ρ^* και T^*

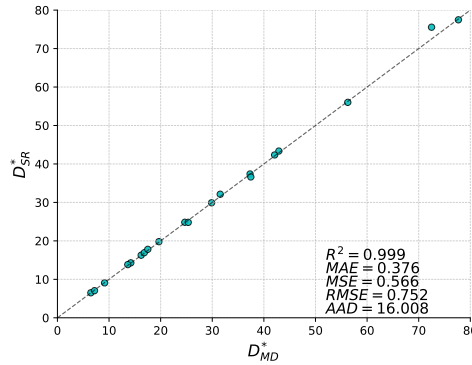
Σε πολλές συμβολικές εκφράσεις του αιθανίου, τόσο για bulk όσο και για περιορισμένο ρευστό, παρουσιάζεται ο όρος $\frac{1}{\rho^*}$ της πυκνότητας, που εμφανίζεται στις παρακάτω παρεμφερείς εργασίες πάνω στη διάχυση:

Εξίσωση E_{21}	$D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^*} - c_2$	$c_1 \sim 31.46$ $c_2 \sim 23.70$
Εξίσωση E_{22}	$D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^{*2} + c_4}{\rho^*} - c_5$	$c_3 \sim 7.08$ $c_4 \sim 42.43$ $c_5 \sim 47.80$
Εξίσωση E_{23}	$D_{SR}^* = c_6 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_7$	$c_6 \sim 11.56$ $c_7 \sim 1.97$

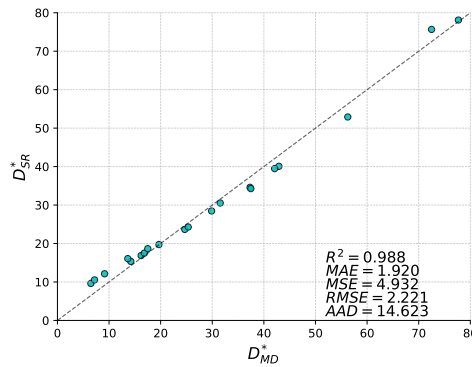


Σχήμα 3.30: Διάγραμμα ισοτιμίας (Ethane bulk) — E_{21} : $D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^*} - c_2$

Η γενική μορφή της εξίσωσης E_{21} συμπίπτει με την παρόμοια έκφραση $D^* = \frac{A(T^*+B)}{\rho^*}$ των Sofos et al. (2022)[13], καθώς και με την αντίστοιχη έκφραση $D^* = a \frac{T^*}{\rho^*}$ των Papastamatiou et al. (Feb. 2022)[14]. Η E_{22} προσομοιάζει σε αντίστοιχη των Papastamatiou et al. (Sept. 2022)[15] - για αέρια όμως κατάσταση - δείχνοντας ότι το αποτέλεσμα είναι στη σωστή κατεύθυνση.



Σχήμα 3.31: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane bulk*) — $E_{22} : D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^{*2} + c_4}{\rho^*} - c_5$



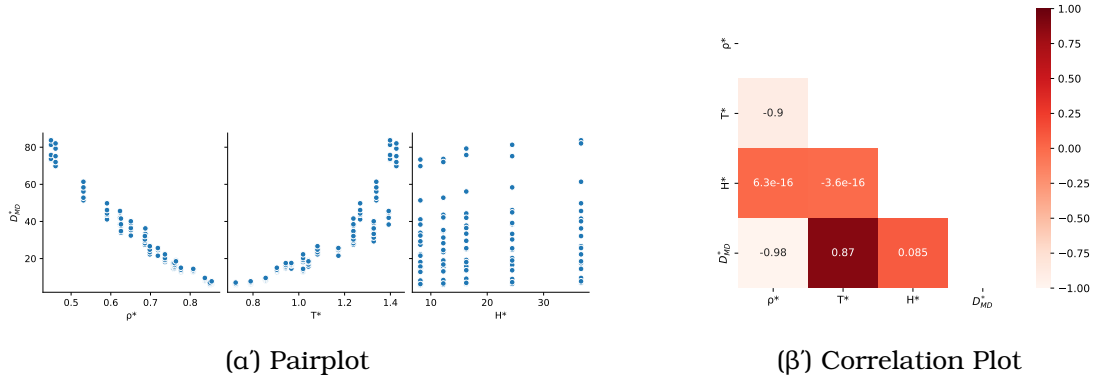
Σχήμα 3.32: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane bulk*) — $E_{23} : D_{SR}^* = c_6 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_7$

Η μορφή $\frac{T^{*2}}{\rho^*}$ επιτυγχάνει καλύτερη προσαρμογή και ακρίβεια, διατηρώντας τον όρο ρ^{*-1} , όπως φαίνεται καθαρά και στα αντίστοιχα διαγράμματα ισοτιμίας (σχήματα 3.30, 3.31 και 3.32).

3.3.2 Ethane slit pore

Στα διαγράμματα συσχέτισης (3.33) επαναλαμβάνεται η ίδια σχεδόν εικόνα με τη bulk κατάσταση, με την επίδραση του ύψους H^* να είναι μηδαμινή (συσχέτιση 0.085).

Οι εξισώσεις (E_{24} και E_{25}) τόσο με γινόμενο $H^* \cdot T^*$ όσο και με όρο αθροίσματος $H^* + T^*$ έχουν ικανοποιητική προσαρμογή, ιδίως στις χαμηλές τιμές, αλλά με ελαφρώς φτωχότερα στατιστικά. Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά φαίνονται στα σχήματα 3.34 και 3.35 αντίστοιχα. Οι τιμές συγκεντρώνονται κοντά στην ευθεία αναφοράς, με μικρές γενικά αποκλίσεις (σε μεσαίες τιμές της E_{24} και υψηλές τιμές της E_{25}).

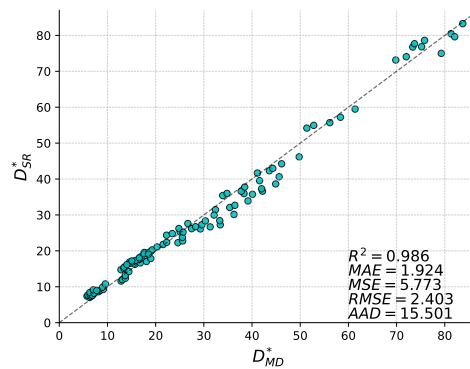


Σχήμα 3.33: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Ethane slit pore*) με τα ρ^* , T^* και H^*

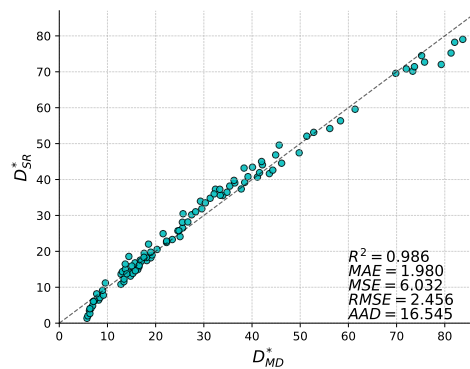
Εξίσωση E_{24} $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^*} - c_3$

Εξίσωση E_{25} $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^*} - c_6$

$c_1 \sim 0.073$
$c_2 \sim 64.84$
$c_3 \sim 69.44$
$c_4 \sim 0.13$
$c_5 \sim 29.91$
$c_6 \sim 25.50$



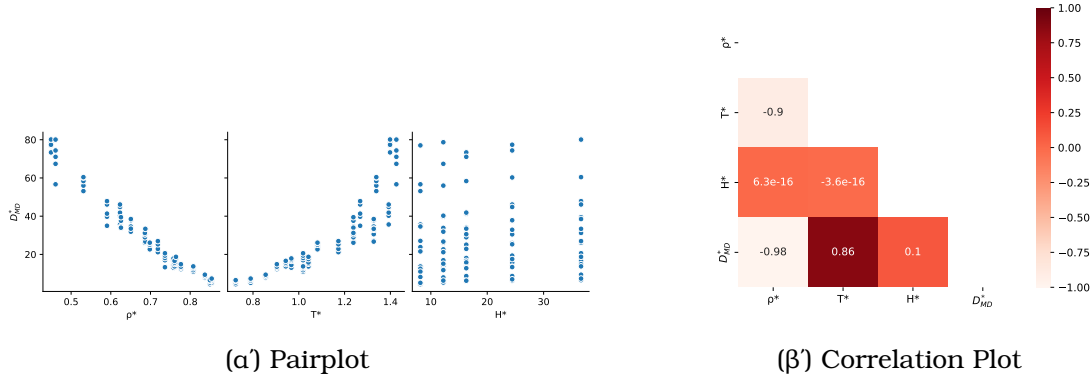
Σχήμα 3.34: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane slit pore*) — E_{24} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^*} - c_3$



Σχήμα 3.35: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane slit pore*) — E_{25} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^*} - c_6$

3.3.3 Ethane cylindrical pore

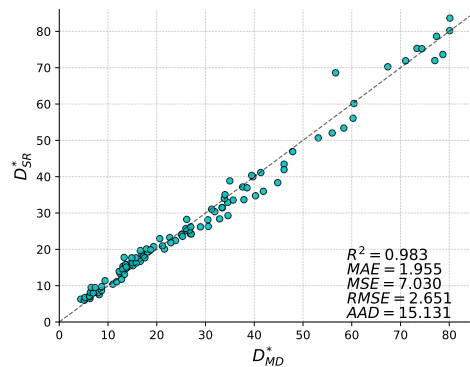
Στην κυλινδρική διατομή, οι παράμετροι (σχήμα 3.36) έχουν παρόμοια συμπεριφορά, με σημαντική διαφορά τον λίγο μεγαλύτερη επίδραση της διατομής H^* (συσχέτιση 0.1) στο συντελεστή διάχυσης.



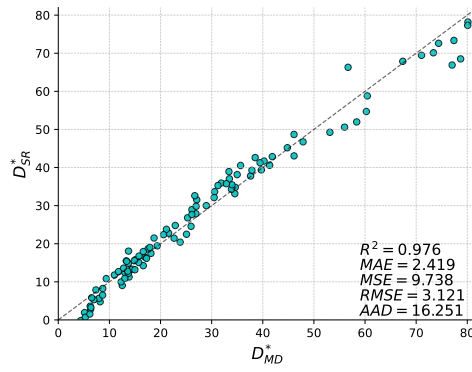
Σχήμα 3.36: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Ethane cylindrical pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

Επιδιώχθηκε για λόγους σύγκρισης και ομοιομορφίας ώστε οι παρακάτω συμβολικές εκφράσεις να έχουν την ίδια μορφή με τη γεωμετρία σχισμής. Τα αποτελέσματα (σχήματα 3.37 και 3.38 αντίστοιχα) δείχνουν παρόμοια προσαρμογή, με ακριβέστερη την εξίσωση E_{26} .

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_{26} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^*} - c_3 \\ \text{Εξίσωση } E_{27} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^*} - c_6 \end{aligned} \quad \begin{cases} c_1 \sim 0.13 \\ c_2 \sim 60.32 \\ c_3 \sim 65.62 \\ c_4 \sim 0.17 \\ c_5 \sim 28.99 \\ c_6 \sim 26.58 \end{cases}$$



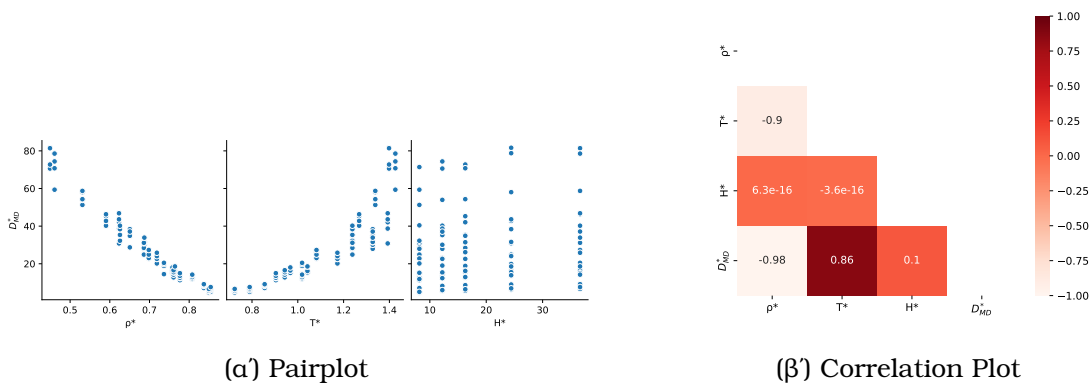
Σχήμα 3.37: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane cyl. pore*) — $E_{26} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^*} - c_3$



Σχήμα 3.38: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane cyl. pore*) — $E_{27} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^*} - c_6$

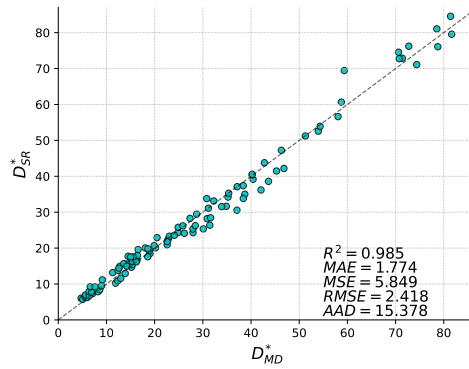
3.3.4 Ethane hexagonal pore

Η εικόνα των συσχετίσεων (σχήμα 3.39) για την εξαγωνική διατομή είναι ταυτόσημη με τον κυλινδρικό νανο-αγωγό. Οι προκύπτουσες εξισώσεις (E_{28} , E_{29}) είναι της ίδιας μορφής, ενώ τα διαγράμματα ισοτιμίας (3.40 και 3.41) έχουν επίσης καλή εικόνα (καλή προσαρμογή στις χαμηλές τιμές, με κάποια outliers στις υψηλές τιμές).

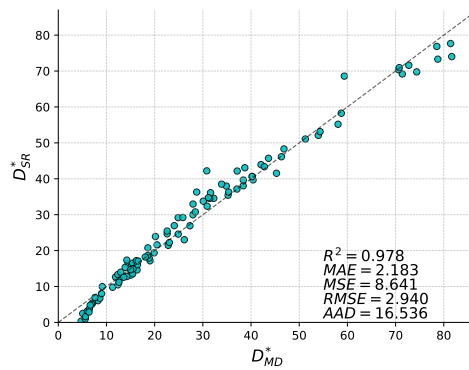


Σχήμα 3.39: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Ethane hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

$$\begin{aligned}
 &\text{Εξίσωση } E_{28} \quad D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^*} - c_3 \quad \left| \begin{array}{l} c_1 \sim 0.13 \\ c_2 \sim 61.41 \\ c_3 \sim 67.15 \end{array} \right. \\
 &\text{Εξίσωση } E_{29} \quad D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^*} - c_6 \quad \left| \begin{array}{l} c_4 \sim 0.13 \\ c_5 \sim 29.96 \\ c_6 \sim 26.49 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$



Σχήμα 3.40: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane hex. pore*) — E_{28} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^*} - c_3$



Σχήμα 3.41: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Ethane hex. pore*) — E_{29} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^*} - c_6$

3.4 Εξάνιο (*n-Hexane*)

Πίνακας 3.4: Εύρος τιμών στο σετ δεδομένων του εξανίου (*n-Hexane*)

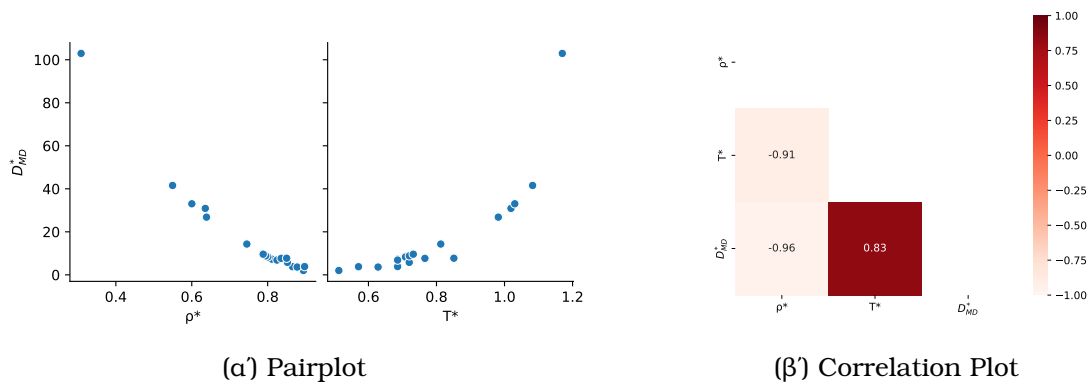
	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.512927 - 1.169865	0.308418 - 0.897232	2.008974 - 102.942349
slit	6.051534 - 27.231904	0.570775 - 1.169865	0.308418 - 0.897232	1.758924 - 122.979027
cyl ¹	6.051534 - 27.231904	0.570775 - 1.169865	0.308418 - 0.897232	0.223983 - 118.822052
hex ²	6.051534 - 27.231904	0.570775 - 1.169865	0.308418 - 0.897232	0.736187 - 120.307546

¹ cylindrical ² hexagonal

Ο πίνακας 3.4 δείχνει πως κυμαίνονται οι τιμές των παραμέτρων στα σετ δεδομένων του εξανίου (C_6H_{14}). Εδώ παρατηρείται μεγάλο εύρος τιμών του συντελεστή D^* (διαφορά 3 τάξεων μεγέθους μεταξύ ελάχιστης - μέγιστης τιμής).

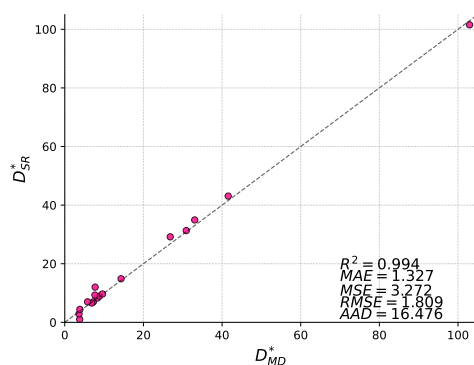
3.4.1 *n-Hexane bulk*

Οι συσχετίσεις (σχ.3.42) είναι σαφείς, με αρνητική συσχέτιση (-0.96) της πυκνότητας και θετική (0.83) της θερμοκρασίας.

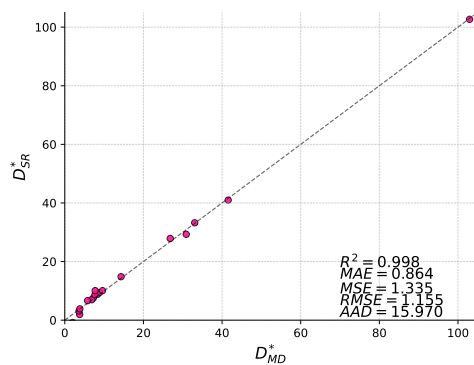


Σχήμα 3.42: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n*-Hexane bulk) με τα ρ^* και T^*

$$\begin{aligned}
 \text{Εξίσωση } E_{30} \quad D_{SR}^* &= c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^*} - c_2 & \begin{cases} c_1 \sim 32.06 \\ c_2 \sim 20.09 \end{cases} \\
 \text{Εξίσωση } E_{31} \quad D_{SR}^* &= c_3 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_4 & \begin{cases} c_3 \sim 38.23 \\ c_4 \sim 31.42 \end{cases} \\
 \text{Εξίσωση } E_{32} \quad D_{SR}^* &= c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_6 & \begin{cases} c_5 \sim 8.70 \\ c_6 \sim 1.31 \end{cases}
 \end{aligned}$$

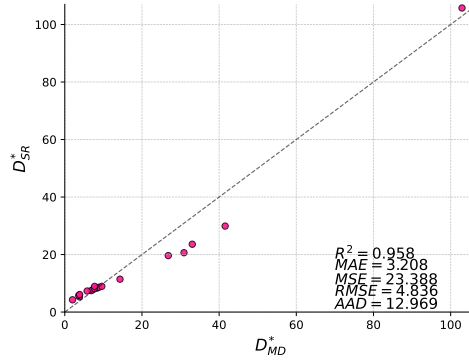


Σχήμα 3.43: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n*-Hexane bulk) — E_{30} : $D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^*} - c_2$



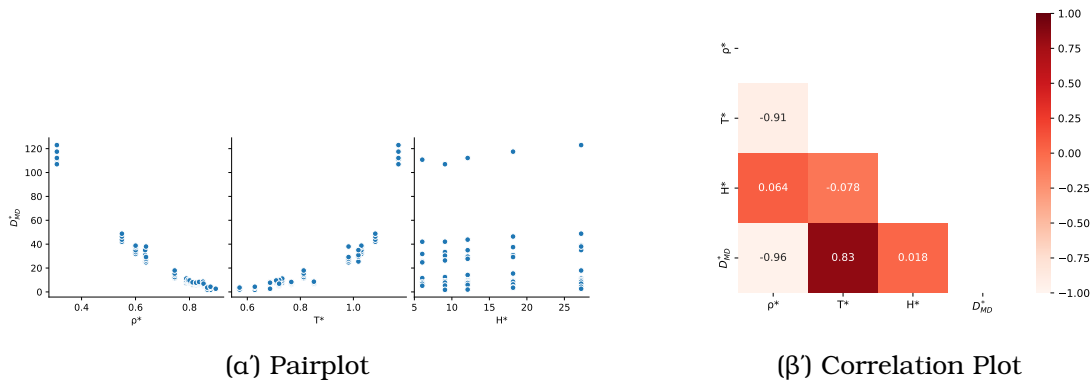
Σχήμα 3.44: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n*-Hexane bulk) — E_{31} : $D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_4$

Στις εκφράσεις, ο όρος T^* σε τετραγωνική ρίζα (E_{31}), δίνει μεγαλύτερη ακρίβεια. Στην E_{30} έχουμε επανεμφάνιση εξίσωσης [13], [14], όπως συνέβη και στο αιθάνιο. Στην E_{31} εμφανίζεται ο όρος $\frac{\sqrt{T^*}}{\rho^*}$ [15], όπως συμβαίνει σε αρκετά ρευστά της εργασίας. Όλες οι προτεινόμενες εκφράσεις επιτυγχάνουν πολύ καλή προσαρμογή στα δεδομένα, όμως η E_{32} παρουσιάζει κάποια outliers (σχ. 3.43, 3.44 και 3.45).



Σχήμα 3.45: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Hexane bulk*) — E_{32} : $D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_6$

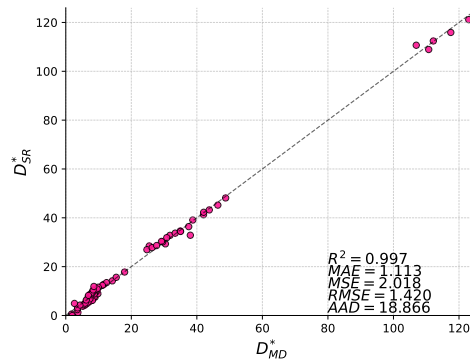
3.4.2 n-Hexane slit pore



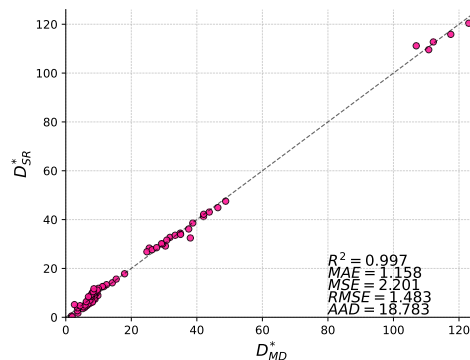
Σχήμα 3.46: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Hexane slit pore*) με τα ρ^* , T^* και H^*

Εξίσωση E_{33}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_3$	$c_1 \sim 0.17$ $c_2 \sim 40.98$ $c_3 \sim 38.30$
Εξίσωση E_{34}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot \sqrt{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}}{\rho^*} - c_7$	$c_4 \sim 30.83$ $c_5 \sim 0.015$ $c_6 \sim 1.81$ $c_7 \sim 39.27$
Εξίσωση E_{35}	$D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* \cdot T^* + c_9}{\rho^*} - c_{10}$	$c_8 \sim 0.17$ $c_9 \sim 49.46$ $c_{10} \sim 54.52$

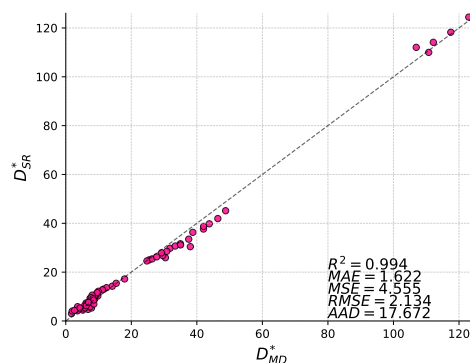
Το σχήμα 3.46 δείχνει μικρή επίδραση του ύψους H^* στο συντελεστή διάχυσης, με σχεδόν μηδενική συσχέτιση (0.018). Στις παραπάνω συμβολικές εκφράσεις παρουσιάζεται επίσης η τετραγωνική ρίζα στον όρο T^* ή στο άθροισμα $H^* + T^*$. Όλες οι εκφράσεις έχουν πολύ καλά αποτελέσματα, ακόμη και η εξίσωση E_{35} που δεν περιέχει καθόλου την τετραγωνική ρίζα. Αυτό πιστοποιείται από τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα αντίστοιχα στατιστικά που απεικονίζονται στα σχήματα 3.47, 3.48 και 3.49. Στη γεωμετρία σχισμής, το εξάνιο και η αμμωνία, μαζί με το κυκλοεξάνιο και το τολουόλιο που παρουσιάζονται παρακάτω, έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 3.47: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Hexane slit pore*) — $E_{33} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_3$



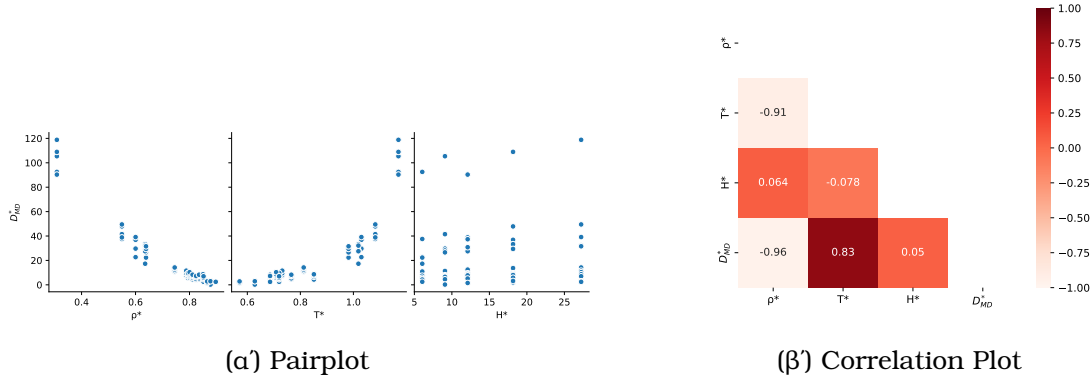
Σχήμα 3.48: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Hexane slit pore*) — $E_{34} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot \sqrt{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}}{\rho^*} - c_7$



Σχήμα 3.49: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Hexane slit pore*) — $E_{35} : D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* \cdot T^* + c_9}{\rho^*} - c_{10}$

3.4.3 n-Hexane cylindrical pore

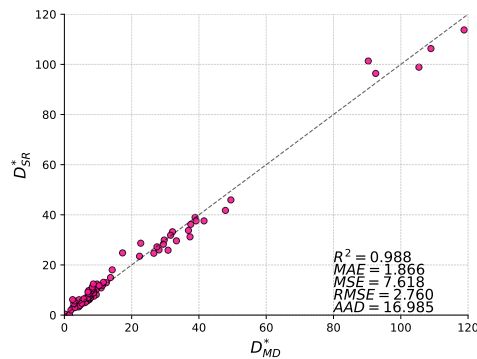
Η συσχέτιση των μεταβλητών φαίνεται στο σχήμα 3.46, με αναμενόμενη συμπεριφορά, λαμβάνοντας υπόψη και τα διαγράμματα της γεωμετρίας σχισμής.



Σχήμα 3.50: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Hexane cylindrical pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

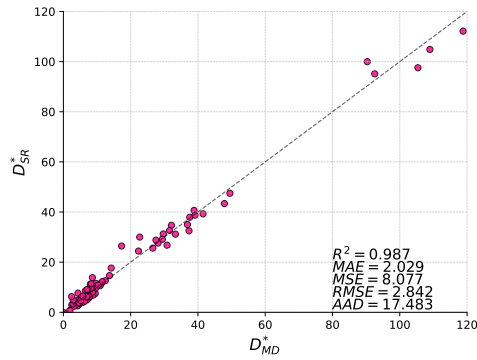
Ίδιες εκφράσεις προτείνονται παρακάτω (E_{36} , E_{37} και E_{38}), με τη μορφή χωρίς τετραγωνική ρίζα να έχει τώρα λίγο καλύτερες επιδόσεις.

Εξίσωση E_{36}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_3$	$c_1 \sim 0.25$ $c_2 \sim 35.97$ $c_3 \sim 34.71$
Εξίσωση E_{37}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^*} - c_6$	$c_4 \sim 0.24$ $c_5 \sim 30.21$ $c_6 \sim 24.36$
Εξίσωση E_{38}	$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot \sqrt{c_8 \cdot H^* + c_9 \cdot T^*}}{\rho^*} - c_{10}$	$c_7 \sim 21.37$ $c_8 \sim 0.041$ $c_9 \sim 2.93$ $c_{10} \sim 35.77$

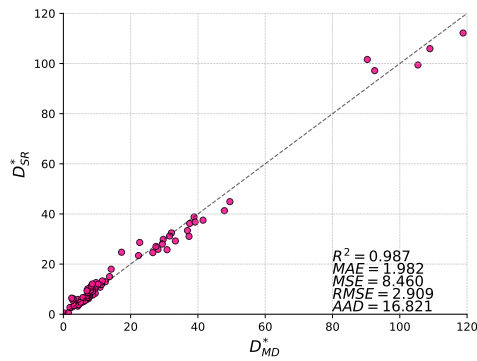


Σχήμα 3.51: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Hexane cyl. pore*) — E_{36} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_3$

Όλα τα διαγράμματα (σχ.3.51, 3.52, 3.53) έχουν γενικά καλή εικόνα, με μεγαλύτερη απόκλιση από τα MD δεδομένα σε κάποιες υψηλές τιμές.



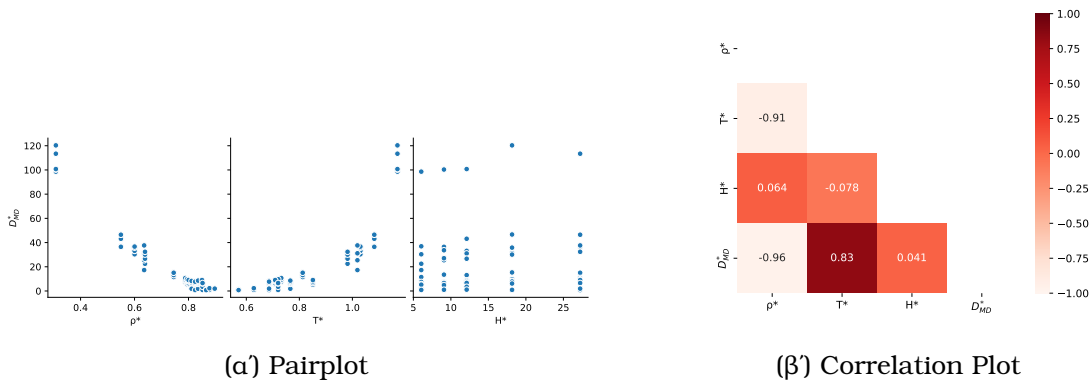
Σχήμα 3.52: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Hexane cyl. pore*) — $E_{37} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^*} - c_6$



Σχήμα 3.53: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Hexane cyl. pore*) — $E_{38} : D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot \sqrt{c_8 \cdot H^* + c_9} \cdot T^*}{\rho^*} - c_{10}$

3.4.4 n-Hexane hexagonal pore

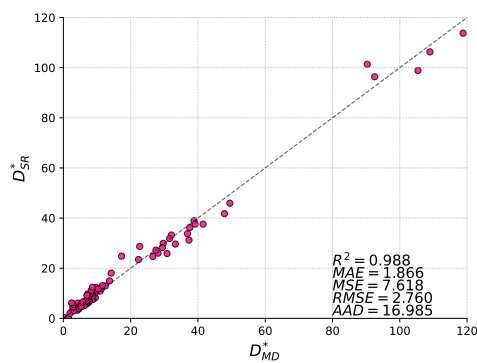
Στο σχήμα 3.54 φαίνεται η συσχέτιση των μεταβλητών για την εξαγωνική διατομή.



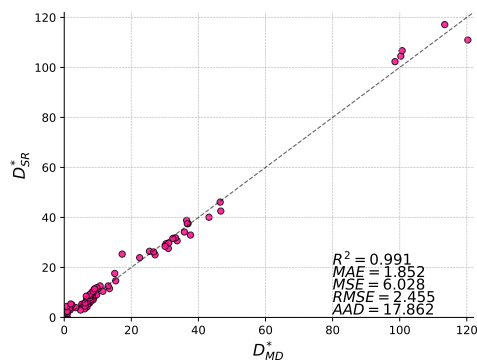
Σχήμα 3.54: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Hexane hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

Οι συμβολικές εκφράσεις είναι εντελώς όμοιες με τη γεωμετρία σχισμής και τον κυλινδρικό αγωγό, ενώ τώρα παρουσιάζουν καλύτερη προσαρμογή και στατιστικά. (σχ. 3.55, 3.56 και 3.57). Η εξίσωση E_{40} - όπου οι παράμετροι T^* και H^* είναι μέσα σε τετραγωνική ρίζα - επιτυγχάνει εξίσου καλά αποτελέσματα.

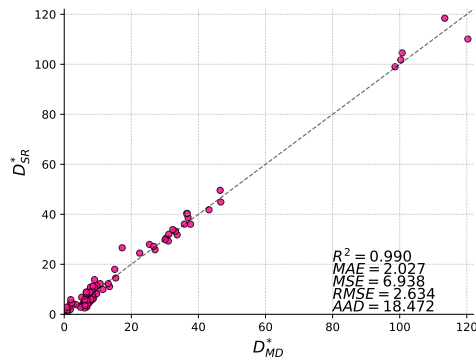
Εξίσωση E_{39}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_3$	$c_1 \sim 0.25$ $c_2 \sim 38.21$ $c_3 \sim 37.86$
Εξίσωση E_{40}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot \sqrt{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}}{\rho^*} - c_7$	$c_4 \sim 20.71$ $c_5 \sim 0.046$ $c_6 \sim 3.54$ $c_7 \sim 38.95$
Εξίσωση E_{41}	$D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* + c_9 \cdot T^*}{\rho^*} - c_{10}$	$c_8 \sim 0.28$ $c_9 \sim 31.75$ $c_{10} \sim 26.99$



Σχήμα 3.55: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n*-Hexane hex. pore) — E_{39} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^*} - c_3$



Σχήμα 3.56: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n*-Hexane hex. pore) — E_{40} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot \sqrt{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}}{\rho^*} - c_7$



Σχήμα 3.57: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n*-Hexane hex. pore) — $E_{41} : D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* + c_9 \cdot T^*}{\rho^*} - c_{10}$

3.5 Επτάνιο (*n*-Heptane)

Στον πίνακα 3.5 φαίνεται το εύρος τιμών στα σει δεδομένων του επτανίου (C_7H_{16}). Παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας της κατάστασης bulk.

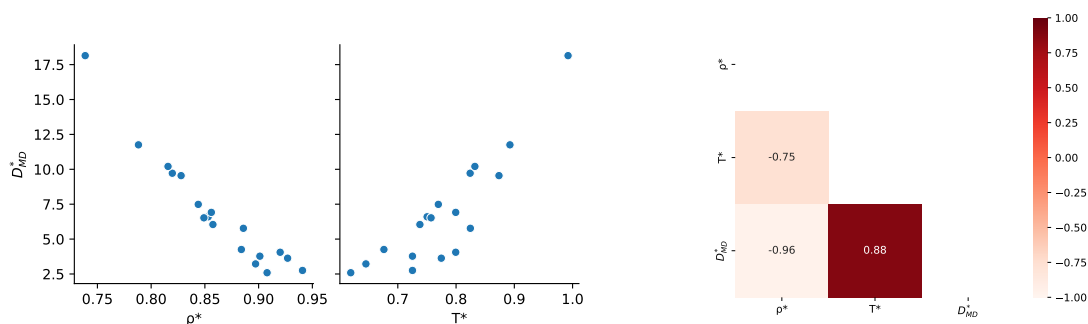
Πίνακας 3.5: Εύρος τιμών στο σει δεδομένων του επτανίου (*n*-Heptane)

	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.619231 - 0.992230	0.738645 - 0.940838	2.590648 - 18.143564
slit	5.720477 - 25.742148	0.676155 - 0.992230	0.738645 - 0.926981	1.901292 - 20.399060
cyl ¹	5.720477 - 25.742148	0.676155 - 0.992230	0.738645 - 0.926981	0.671005 - 21.061802
hex ²	5.720477 - 25.742148	0.676155 - 0.992230	0.738645 - 0.926981	0.189447 - 23.253694

¹ cylindrical ² hexagonal

3.5.1 *n*-Heptane bulk

Στο σχ.3.58 η πυκνότητα έχει αρνητική συσχέτιση -0.96, ενώ στη θερμοκρασία (συσχέτιση 0.88) το διάγραμμα πλησιάζει την ανάλογη συμπεριφορά. Όλες οι προτεινόμενες εκφράσεις έχουν ρίζα (τετραγωνική ή κυβική), με άριστο ταίριασμα στα δεδομένα.

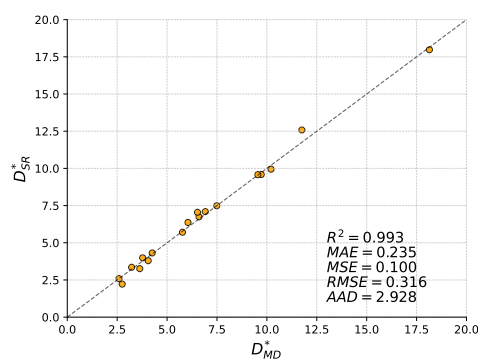


(α) Pairplot

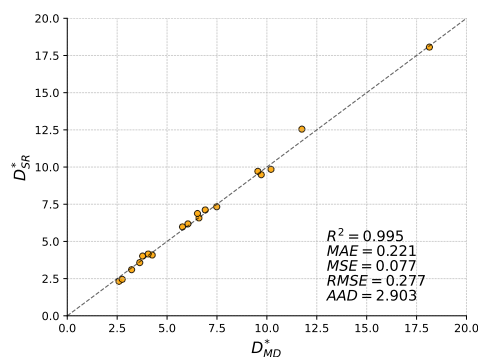
(β) Correlation Plot

Σχήμα 3.58: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n*-Heptane bulk) με τα ρ^* και T^*

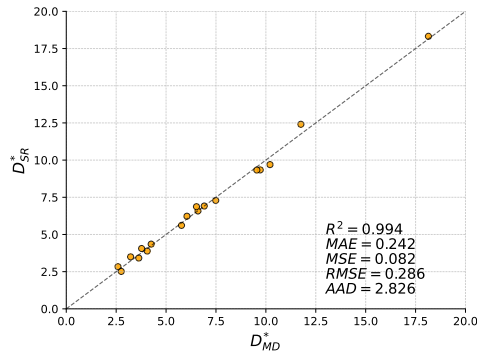
Εξίσωση E_{42}	$D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{\sqrt[3]{T^*}}{\rho^{*2}} - c_2$	$c_1 \sim 19.38$ $c_2 \sim 17.45$
Εξίσωση E_{43}	$D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_4$	$c_3 \sim 18.07$ $c_4 \sim 14.93$
Εξίσωση E_{44}	$D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^{*3}} - c_6$	$c_5 \sim 10.90$ $c_6 \sim 8.63$



Σχήμα 3.59: Διάγραμμα ισοτιμίας (n -Heptane bulk) — E_{42} : $D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{\sqrt[3]{T^*}}{\rho^{*2}} - c_2$



Σχήμα 3.60: Διάγραμμα ισοτιμίας (n -Heptane bulk) — E_{43} : $D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_4$

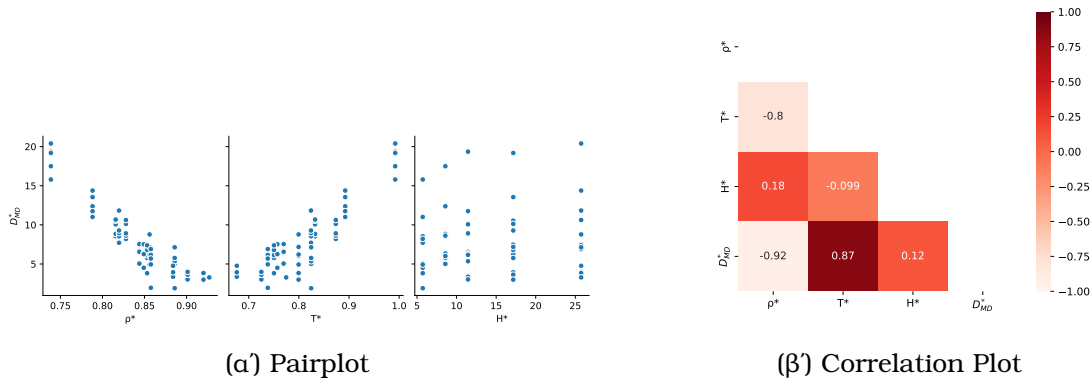


Σχήμα 3.61: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane bulk*) — $E_{44} : D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^{*3}} - c_6$

Οι εξισώσεις είναι απλές (ένα κλάσμα), χωρίς επιπλέον όρους. Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_{42} , E_{43} και E_{44} (σχ.3.59, 3.60 και 3.61 αντίστοιχα) πιστοποιούν την ικανοποιητική επίδοση των προτεινόμενων εκφράσεων.

3.5.2 n-Heptane slit pore

Στο σχήμα 3.62 η επίδραση του ύψους H είναι πολύ μικρή (θετική συσχέτιση 0.12).



Σχήμα 3.62: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Heptane slit pore*) με ρ^* , T^* και H^*

$$\text{Εξίσωση } E_{45} \quad D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt{c_2 \cdot H^* + c_3 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_4$$

$$c_1 \sim 10.24$$

$$c_2 \sim 0.036$$

$$c_3 \sim 3.66$$

$$c_4 \sim 19.45$$

$$\text{Εξίσωση } E_{46} \quad D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot \sqrt[3]{c_6 \cdot H^* + c_7 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_8$$

$$c_5 \sim 13.78$$

$$c_6 \sim 0.053$$

$$c_7 \sim 3.66$$

$$c_8 \sim 22.66$$

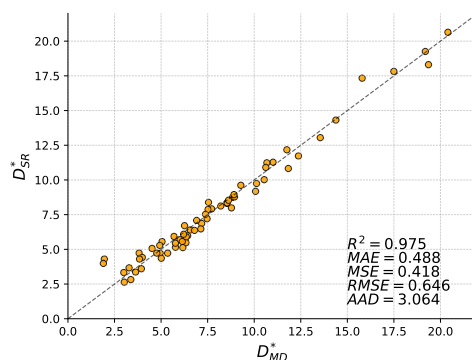
$$\text{Εξίσωση } E_{47} \quad D_{SR}^* = \frac{c_9 \cdot H^* + c_{10} \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_{11}$$

$$c_9 \sim 0.074$$

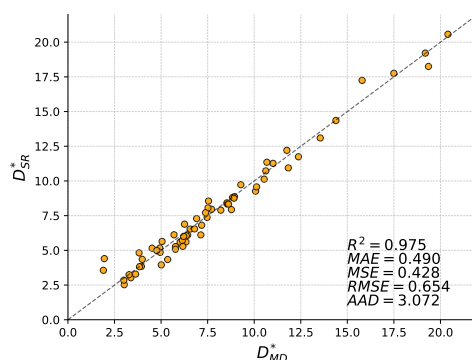
$$c_{10} \sim 9.77$$

$$c_{11} \sim 7.65$$

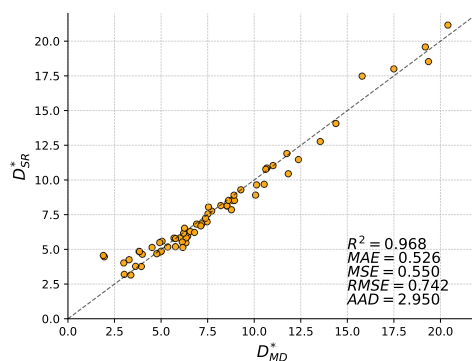
Για τις παραπάνω συμβολικές εκφράσεις τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά (σχήματα 3.63, 3.64 και 3.65 αντίστοιχα) δεν έχουν κακή εικόνα, παραμένουν όμως λιγότερο ακριβή από τα αντίστοιχα άλλων ρευστών σε αυτή την εργασία. Σημειώνεται ότι δοκιμάστηκαν πολλές διαφορετικές μορφές εξισώσεων (γινόμενο όρων στον αριθμητή, προσθήκη επιπλέον όρου H^* ή T^* εκτός κλάσματος, διάφοροι εκθέτες), χωρίς να επιτευχθεί αντίστοιχη ακρίβεια με αυτές που προτείνονται. Παρατηρείται διασπορά σε χαμηλές τιμές των διαγραμμάτων.



Σχήμα 3.63: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane slit pore*) — $E_{45} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt{c_2 \cdot H^* + c_3 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_4$

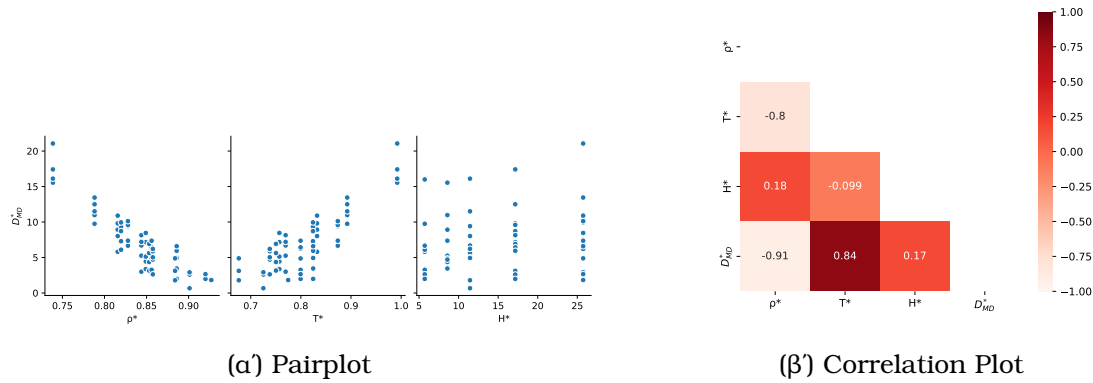


Σχήμα 3.64: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane slit pore*) — $E_{46} : D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot \sqrt[3]{c_6 \cdot H^* + c_7 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_8$



Σχήμα 3.65: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane slit pore*) — $E_{47} : D_{SR}^* = \frac{c_9 \cdot H^* + c_{10} \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_{11}$

3.5.3 n-Heptane cylindrical pore



Σχήμα 3.66: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Heptane cyl. pore*) με τα ρ^* , T^* και H^*

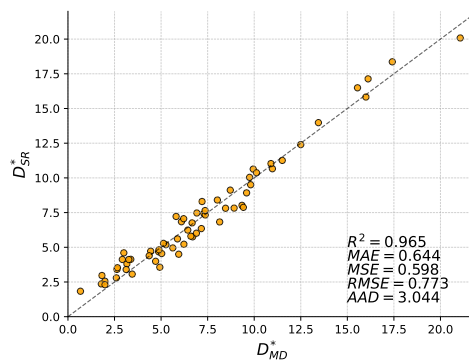
Στο σχ.3.66 η επίδραση του ύψους (0.17) είναι πάλι μηδαμινή. Τα διαγράμματα (σχ.3.67, 3.68, 3.69) επιδεικνύουν καλά στατιστικά ($R^2 > 0.9$), έχοντας όμως εμφανείς διαφορές με bulk και slit pore. Η διασπορά των τιμών γύρω από τη γραμμή αναφοράς είναι μεγαλύτερη, γεγονός που φαίνεται πιο έντονο και στην εξαγωνική διατομή, με περισσότερα outliers, χωρίς όμως σημαντική απώλεια της ακρίβειας.

$$\text{Εξίσωση } E_{48} \quad D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt[3]{c_2 \cdot H^* + c_3 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_4$$

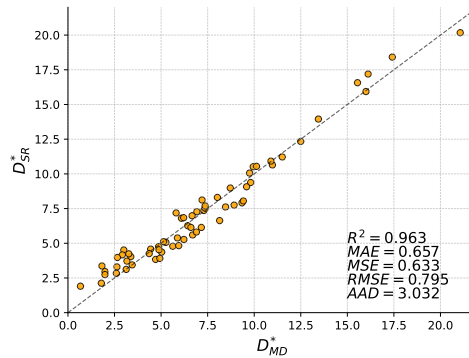
$$\text{Εξίσωση } E_{49} \quad D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot \sqrt{c_6 \cdot H^* + c_7 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_8$$

$$\text{Εξίσωση } E_{50} \quad D_{SR}^* = \frac{c_9 \cdot H^* + c_{10} \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_{11}$$

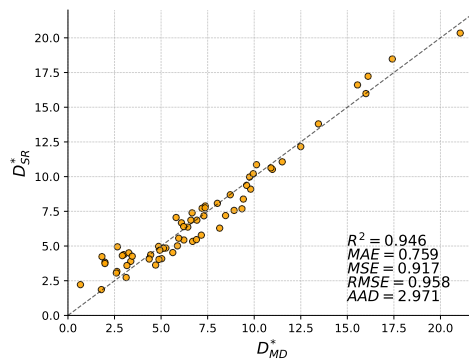
$c_1 \sim 13.97$
$c_2 \sim 0.063$
$c_3 \sim 3.14$
$c_4 \sim 23.02$
$c_5 \sim 10.66$
$c_6 \sim 0.042$
$c_7 \sim 3.14$
$c_8 \sim 19.93$
$c_9 \sim 0.11$
$c_{10} \sim 15.33$
$c_{11} \sim 13.14$



Σχήμα 3.67: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane cyl. pore*) — E_{48} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt[3]{c_2 \cdot H^* + c_3 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_4$



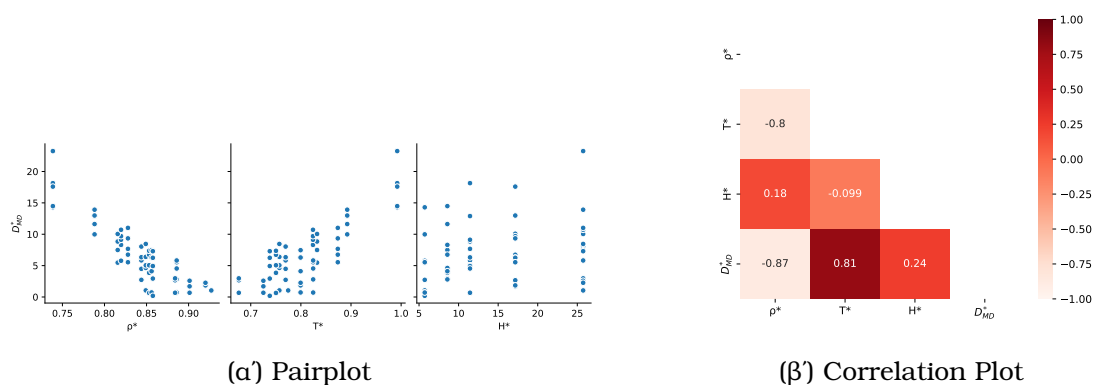
Σχήμα 3.68: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane cyl. pore*) – E_{49} : $D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot \sqrt{c_6 \cdot H^* + c_7 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_8$



Σχήμα 3.69: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane cyl. pore*) – E_{50} : $D_{SR}^* = \frac{c_9 \cdot H^* + c_{10} \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_{11}$

3.5.4 n-Heptane hexagonal pore

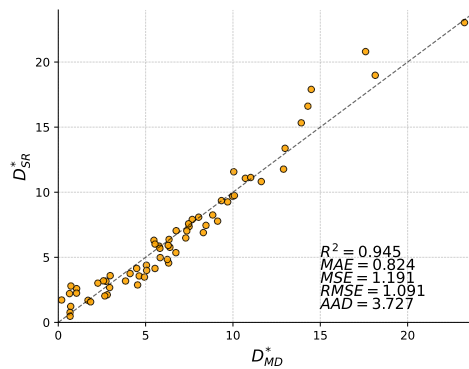
Στην εξαγωνική διατομή, η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από την πυκνότητα και τη θερμοκρασία (σχήμα 3.70) είναι ποσοτικά σχεδόν η ίδια, με την αναμενόμενη συμπεριφορά που απαιτεί το μελετούμενο σύστημα. Η επίδραση του ύψους H^* της διατομής είναι τώρα σημαντική (συσχέτιση 0.24).



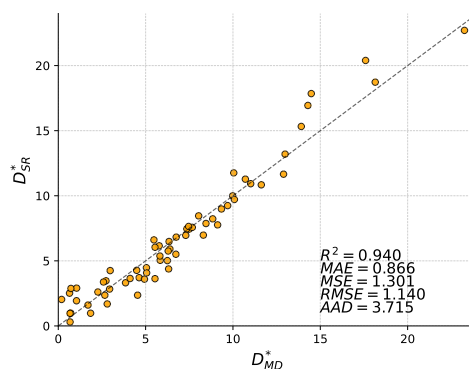
Σχήμα 3.70: συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Heptane hex. pore*) με τα ρ^* , T^* και H^*

Στα αποτελέσματα ξεχωρίζουν η εξίσωση E_{51} (με $\sqrt{H^*}$ και $\sqrt{T^*}$) και η εξίσωση E_{53} (γινόμενο $H^* \cdot T^*$) σε σχέση με τις προηγούμενες του επανίου που παρουσιάστηκαν, αφού η επανάληψη εντελώς όμοιων εξισώσεων δεν βοήθησε στην ακρίβεια της πρόβλεψης. Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_{51} , E_{52} και E_{53} φαίνονται στα σχήματα 3.71, 3.72 και 3.73 αντίστοιχα.

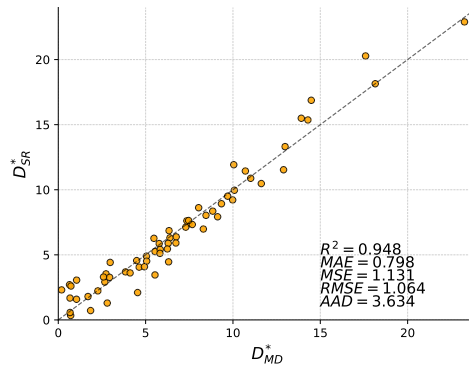
Εξίσωση E_{51}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt{H^*} + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_3$	$c_1 \sim 1.30$ $c_2 \sim 20.40$ $c_3 \sim 26.36$
Εξίσωση E_{52}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot \sqrt[3]{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_7$	$c_4 \sim 25.04$ $c_5 \sim 0.022$ $c_6 \sim 0.93$ $c_7 \sim 29.83$
Εξίσωση E_{53}	$D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot \sqrt{H^* \cdot T^*} + c_9}{\rho^{*3}} - c_{10}$	$c_8 \sim 1.53$ $c_9 \sim 22.49$ $c_{10} \sim 32.58$



Σχήμα 3.71: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane hex. pore*) — E_{51} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt{H^*} + c_2 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_3$



Σχήμα 3.72: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane hex. pore*) — E_{52} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot \sqrt[3]{c_5 \cdot H^* + c_6 \cdot T^*}}{\rho^{*2}} - c_7$



Σχήμα 3.73: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Heptane hex. pore*) — E_{53} : $D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot \sqrt{H^* \cdot T^*} + c_9}{\rho^{*3}} - c_{10}$

3.6 Οκτάνιο (*n-Octane*)

Στον πίνακα 3.6 για τα σετ δεδομένων του οκτανίου (C_8H_{18}), υπάρχει μικρή διαφοροποίηση της μέγιστης τιμής της πυκνότητας στην κατάσταση bulk.

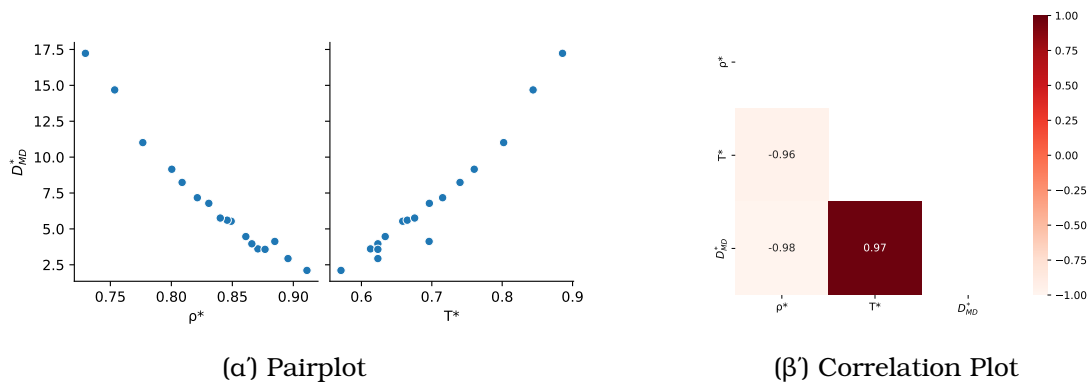
Πίνακας 3.6: Εύρος τιμών στο σετ δεδομένων του οκτανίου (*n-Octane*)

	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.570957 - 0.885726	0.729541 - 0.911162	2.107397 - 17.230749
slit	5.507607 - 24.784231	0.612896 - 0.885726	0.729541 - 0.884813	1.295338 - 21.614383
cyl ¹	5.507607 - 24.784231	0.612896 - 0.885726	0.729541 - 0.884813	0.175449 - 17.419167
hex ²	5.507607 - 24.784231	0.612896 - 0.885726	0.729541 - 0.884813	0.255115 - 19.211363

¹ cylindrical ² hexagonal

3.6.1 *n-Octane* bulk

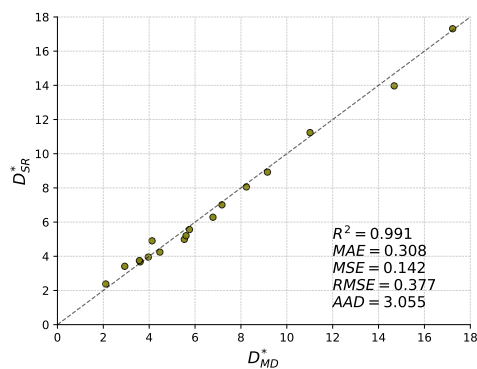
Η εικόνα του σχήματος 3.74 είναι πολύ σαφής, με τη συμπεριφορά των παραμέτρων T^* και ρ^* να είναι πολύ κοντά στην ανάλογη και την αντιστρόφως ανάλογη (συσχέτιση 0.97 και -0.98 αντίστοιχα).



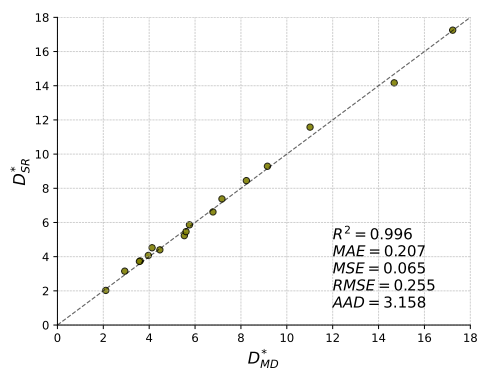
Σχήμα 3.74: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Octane* bulk) με τα ρ^* και T^*

Ο όρος ρ^{*-3} στις δύο πρώτες εξισώσεις δίνει καλά αποτελέσματα, με την E_{55} να έχει τα καλύτερα στατιστικά μέτρα. Εξίσου καλή μπορούμε να θεωρήσουμε και την E_{56} , που

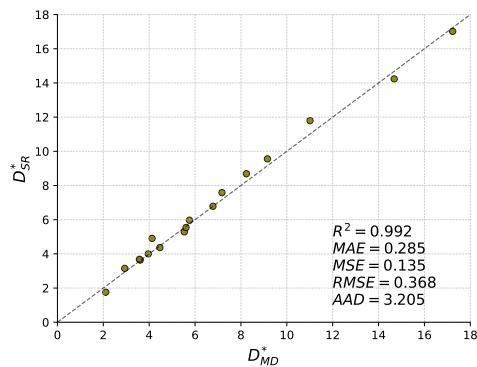
$$\begin{array}{l}
 \text{Εξίσωση } E_{54} \quad D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^{*2}}{\rho^{*3}} - c_2 \quad \left| \begin{array}{l} c_1 \sim 9.39 \\ c_2 \sim 1.66 \end{array} \right. \\
 \text{Εξίσωση } E_{55} \quad D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_4 \quad \left| \begin{array}{l} c_3 \sim 9.97 \\ c_4 \sim 5.50 \end{array} \right. \\
 \text{Εξίσωση } E_{56} \quad D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_6 \quad \left| \begin{array}{l} c_5 \sim 15.62 \\ c_6 \sim 8.99 \end{array} \right.
 \end{array}$$



Σχήμα 3.75: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane bulk*) — $E_{54} : D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^{*2}}{\rho^{*3}} - c_2$



Σχήμα 3.76: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane bulk*) — $E_{55} : D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_4$

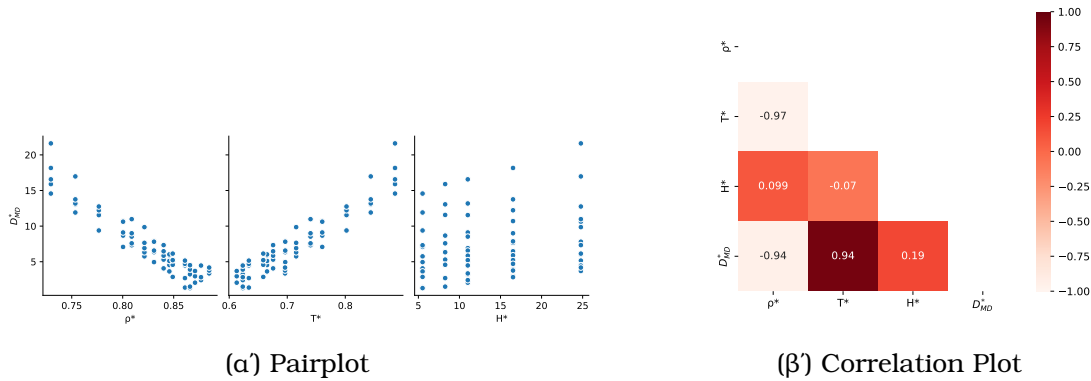


Σχήμα 3.77: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane bulk*) — $E_{56} : D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_6$

χρησιμοποιεί τον όρο ρ^{*-2} . Όλα τα διαγράμματα (σχ. 3.75, 3.76 και 3.77) δείχνουν καλή προσαρμογή, με τις εξισώσεις να δίνουν εξίσου καλές προβλέψεις. Η αναλογία με τον όρο T δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την αντίστοιχη με τον όρο T^{*2} .

3.6.2 n-Octane slit pore

Η εικόνα των παραμέτρων στη γεωμετρία σχισμής (σχ. 3.78) είναι σαφής, με τις συσχετίσεις να είναι πολύ κοντά στη μονάδα (0.94 για τη θερμοκρασία και -0.94 για την πυκνότητα).

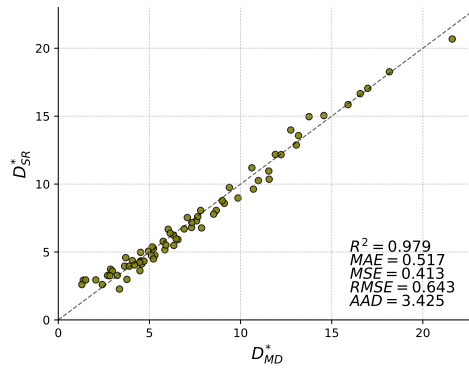


Σχήμα 3.78: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Octane slit pore*) με τα ρ^* , T^* και H^*

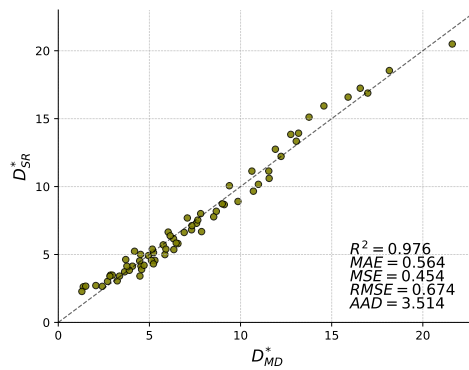
Στις συμβολικές εκφράσεις επικρατεί ο όρος ρ^{*3} στον παρονομαστή, ενώ παρατηρείται ομοιότητα των εξισώσεων E_{54} (bulk) και E_{59} (slit) .

Εξίσωση E_{57}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*3}} - c_3$	$c_1 \sim 0.12$ $c_2 \sim 11.11$ $c_3 \sim 15.19$
Εξίσωση E_{58}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$	$c_4 \sim 0.091$ $c_5 \sim 9.93$ $c_6 \sim 8.03$
Εξίσωση E_{59}	$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* \cdot T^{*2} + c_8}{\rho^{*3}} - c_9$	$c_1 \sim 0.16$ $c_2 \sim 10.29$ $c_3 \sim 13.56$

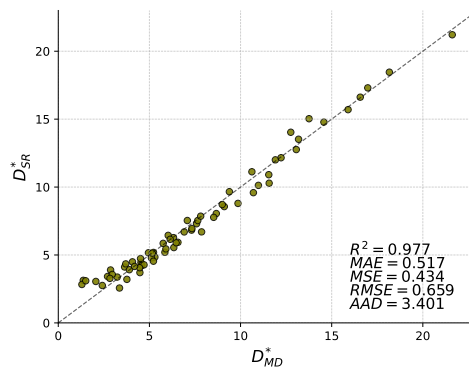
Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_{57} , E_{58} και E_{59} φαίνονται στα σχ. 3.79, 3.80 και 3.81 αντίστοιχα. Τα διαγράμματα έχουν γενικά καλή εικόνα, με λίγο μεγαλύτερη απόκλιση να παρατηρείται στις χαμηλές τιμές του σει δεδομένων.



Σχήμα 3.79: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane slit pore*) — E_{57} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*3}} - c_3$



Σχήμα 3.80: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane slit pore*) — E_{58} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$

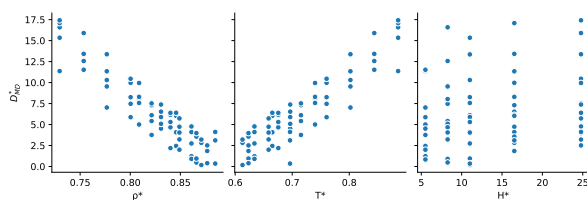


Σχήμα 3.81: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane slit pore*) — E_{59} : $D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* \cdot T^{*2} + c_8}{\rho^{*3}} - c_9$

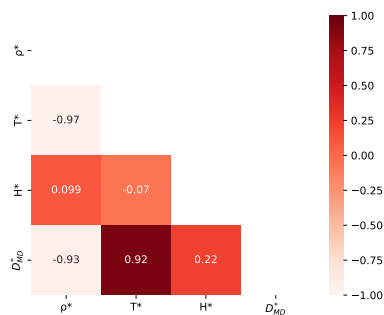
3.6.3 n-Octane cylindrical pore

Στα διαγράμματα του σχ. 3.82 οι σχέσεις των παραμέτρων είναι σχετικά ασαφείς, με την πυκνότητα να παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση -0.91. Η επίδραση του H^* παραμένει και εδώ πολύ μικρή (συσχέτιση 0.17).

Στις συμβολικές εκφράσεις έχουμε πάλι τον όρο ρ^{*-3} (είτε με άθροισμα $H^* + T^*$ είτε με γινόμενο $H^* \cdot T^*$) με καλή σχετικά πρόβλεψη. Τα διαγράμματα με τα στατιστικά για τις E_{60} , E_{61} και E_{62} φαίνονται στα σχ.3.83, 3.84 και 3.85 αντίστοιχα. Όπως φαίνεται για την κυλινδρική διατομή, οι ίδιες μορφές εξισώσεων έχουν μεγαλύτερη απόκλιση από την



(α') Pairplot



(β') Correlation Plot

Σχήμα 3.82: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Octane cylindrical pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

ευθεία αναφοράς.

Εξίσωση E_{60}

$$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*3}} - c_3$$

$$\begin{aligned} c_1 &\sim 0.14 \\ c_2 &\sim 10.33 \\ c_3 &\sim 15.12 \end{aligned}$$

Εξίσωση E_{61}

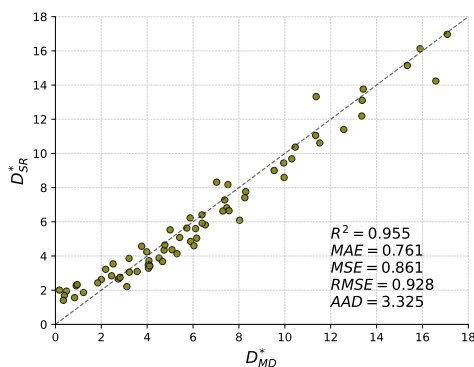
$$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$$

$$\begin{aligned} c_4 &\sim 0.10 \\ c_5 &\sim 9.21 \\ c_6 &\sim 8.47 \end{aligned}$$

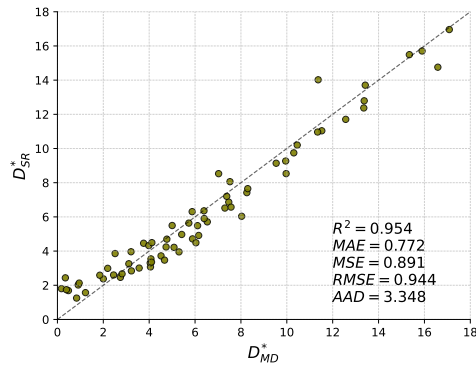
Εξίσωση E_{62}

$$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_9$$

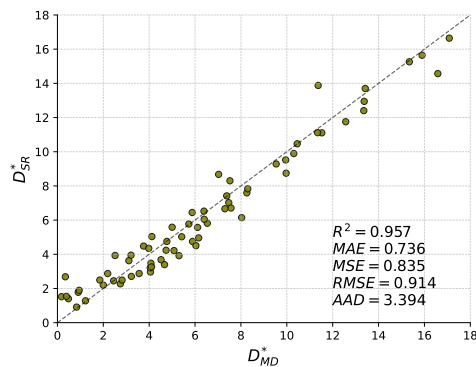
$$\begin{aligned} c_4 &\sim 0.13 \\ c_5 &\sim 15.08 \\ c_6 &\sim 12.60 \end{aligned}$$



Σχήμα 3.83: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane cyl. pore*) — E_{60} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*3}} - c_3$



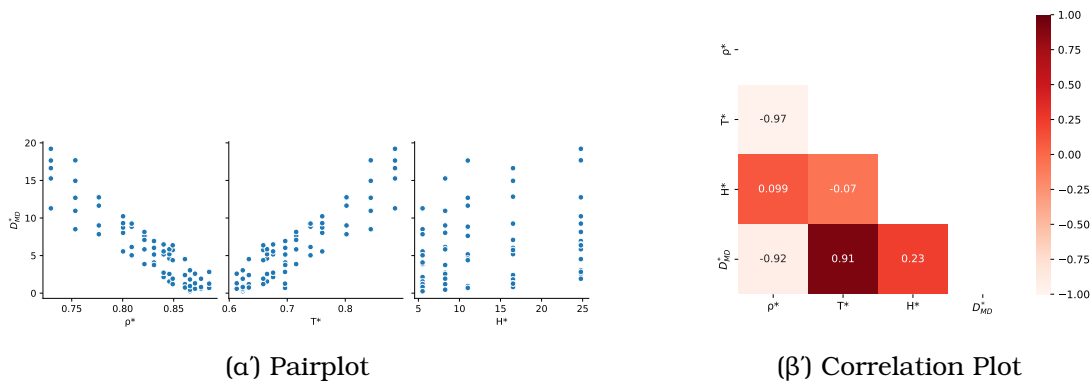
Σχήμα 3.84: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane cyl. pore*) – $E_{61} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$



Σχήμα 3.85: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane cyl. pore*) – $E_{62} : D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_9$

3.6.4 n-Octane hexagonal pore

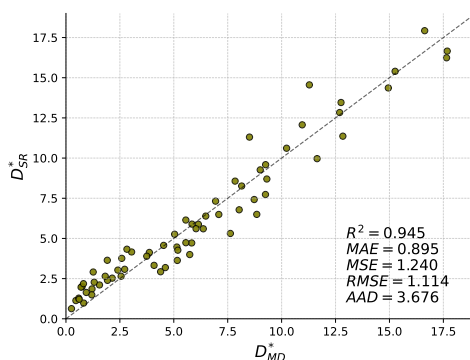
Η ενδεικτική εικόνα των συσχετίσεων των παραμέτρων D^* , ρ^* και T^* (σχήμα 3.86) παρουσιάζει την αναμενόμενη συμπεριφορά. Οι συσχετίσεις είναι σχεδόν ίδιες με την κυλινδρική διατομή (0.91 για τη θερμοκρασία και -0.97 για την πυκνότητα), με την εξάρτηση από το ύψος H^* να είναι σχεδόν ίδια (0.22 και 0.23 αντίστοιχα), λίγο μεγαλύτερη από της γεωμετρίας σχισμής.



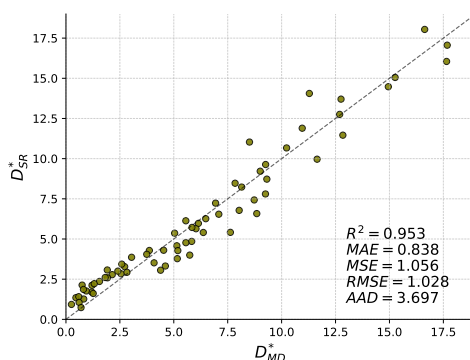
Σχήμα 3.86: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Octane hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

Οι συμβολικές εκφράσεις είναι όμοιες, ενώ να σημειωθεί ότι άλλες παραπλήσιες μορφές που δοκιμάστηκαν είχαν χαμηλότερες στατιστικές επιδόσεις. Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_{63} , E_{64} και E_{65} φαίνονται στα σχήματα 3.87, 3.88 και 3.89 αντίστοιχα.

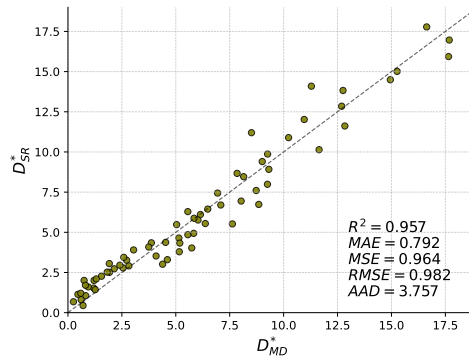
Εξίσωση E_{63}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$	$c_1 \sim 0.11$ $c_2 \sim 10.02$ $c_3 \sim 9.99$
Εξίσωση E_{64}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*3}} - c_6$	$c_4 \sim 0.15$ $c_5 \sim 11.56$ $c_6 \sim 17.71$
Εξίσωση E_{65}	$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* \cdot T^* + c_8}{\rho^{*2}} - c_9$	$c_7 \sim 0.20$ $c_8 \sim 22.89$ $c_9 \sim 30.77$



Σχήμα 3.87: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane hex. pore*) — E_{63} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_3$



Σχήμα 3.88: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane hex. pore*) — E_{64} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*3}} - c_6$



Σχήμα 3.89: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Octane hex. pore*) — $E_{65} : D_{SR} = \frac{c_7 \cdot H^* \cdot T^* + c_8}{\rho^{*2}} - c_9$

3.7 Εννεάνιο (*n-Nonane*)

Στον πίνακα 3.7 φαίνεται το εύρος τιμών σε όλα τα σει δεδομένων του εννεανίου (C_9H_{20}). Παρατηρείται μικρή διαφορά στη ελάχιστη τιμή της θερμοκρασίας και την μέγιστη της πυκνότητας στην κατάσταση bulk .

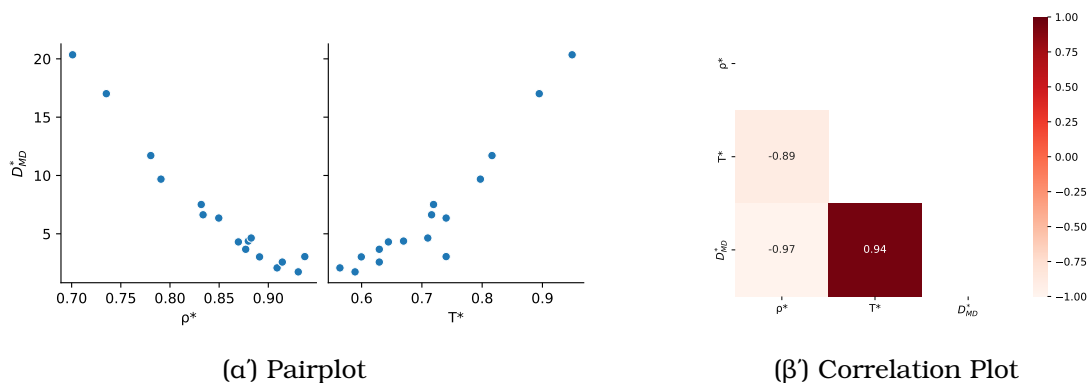
Πίνακας 3.7: Εύρος τιμών στο σει δεδομένων του εννεανίου (*n-Nonane*)

	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.564010 - 0.949252	0.700961 - 0.937096	1.735798 - 20.348362
slit	5.287245 - 23.792603	0.629336 - 0.949252	0.700961 - 0.882583	2.688874 - 25.000082
cyl ¹	5.287245 - 23.792603	0.629336 - 0.949252	0.700961 - 0.882583	0.986724 - 26.523382
hex ²	5.287245 - 23.792603	0.629336 - 0.949252	0.700961 - 0.882583	1.042403 - 23.665254

¹ cylindrical ² hexagonal

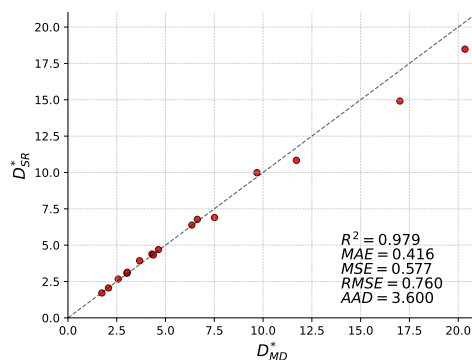
3.7.1 n-Nonane bulk

Οι εξαρτήσεις μεταξύ των παραμέτρων (σχήμα 3.90) είναι οι αναμενόμενες, με συσχετίσεις πολύ λοντά στη μονάδα (0.94 για τη θερμοκρασία και 0.97 για την πυκνότητα).

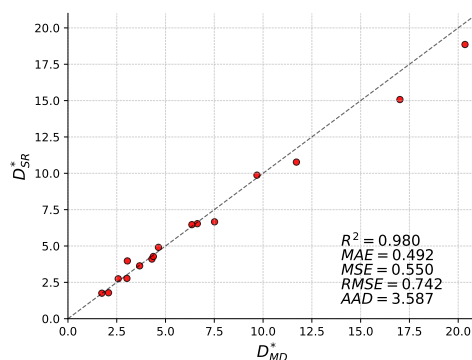


Σχήμα 3.90: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Nonane bulk*) με τα ρ^* και T^*

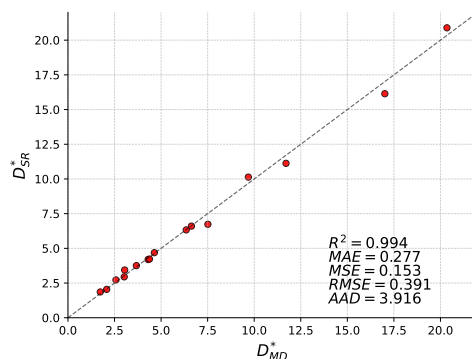
$$\begin{array}{l}
 \text{Εξίσωση } E_{66} \quad D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_2 \quad \left| \begin{array}{l} c_1 \sim 15.29 \\ c_2 \sim 11.84 \end{array} \right. \\
 \text{Εξίσωση } E_{67} \quad D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_4 \quad \left| \begin{array}{l} c_3 \sim 13.66 \\ c_4 \sim 7.54 \end{array} \right. \\
 \text{Εξίσωση } E_{68} \quad D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_6 \quad \left| \begin{array}{l} c_5 \sim 9.39 \\ c_6 \sim 5.01 \end{array} \right.
 \end{array}$$



Σχήμα 3.91: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane bulk*) — $E_{66} : D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{\sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_2$



Σχήμα 3.92: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane bulk*) — $E_{67} : D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_4$



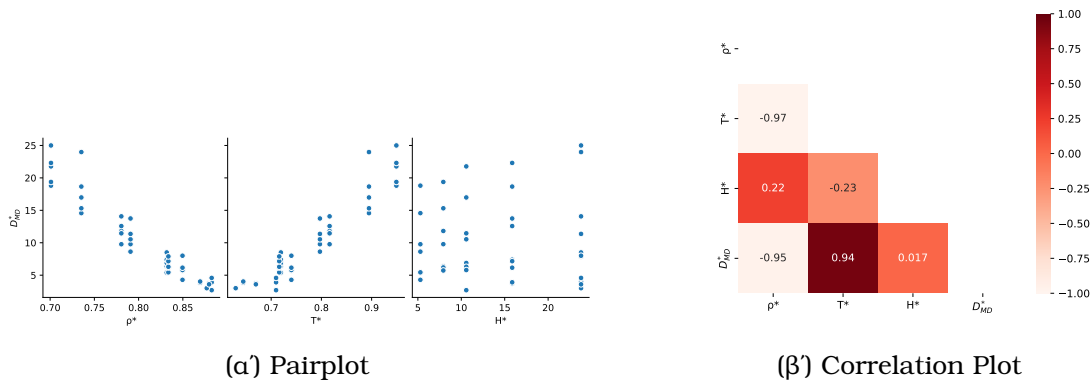
Σχήμα 3.93: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane bulk*) — $E_{68} : D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_6$

Στις συμβολικές εκφράσεις εμφανίζεται πάλι η τετραγωνική ρίζα $\sqrt{T^*}$, ενώ ο όρος ρ^{*-3} είναι αποδοτικότερος σε σχέση με τον ρ^{*-2} , όπως φαίνεται και στα διαγράμματα των σχημάτων 3.91, 3.92 και 3.93.

Οι E_{66} και E_{67} παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις της πρόβλεψης στις υψηλές τιμές, το οποίο διορθώνεται με επιτυχία στο αντίστοιχο διάγραμμα της E_{68} .

3.7.2 n-Nonane slit pore

Στις συσχετίσεις του σχήματος 3.94 ξεχωρίζει η συμπεριφορά του ύψους H^* , με σχεδόν μηδενική (0.017) εξάρτηση.

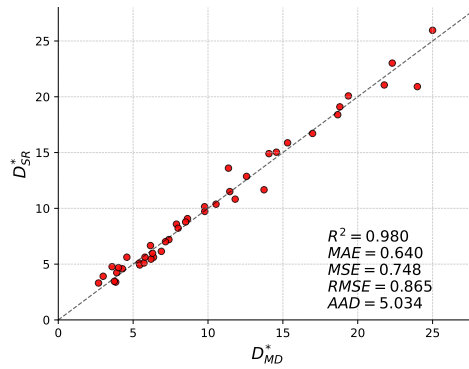


Σχήμα 3.94: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Nonane slit pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

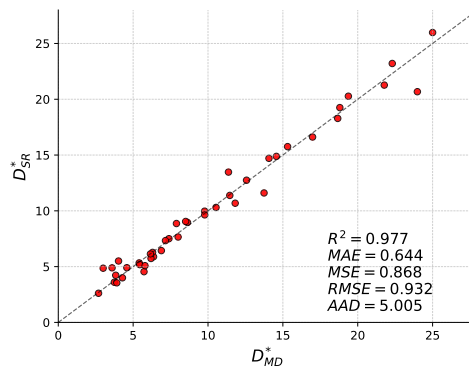
Οι εξισώσεις E_{69} (δεύτερη εμφάνιση του όρου T^* , εκτός κλάσματος) και E_{70} (επιπλέον σταθερός όρος μέσα στη ρίζα) διαφοροποιούνται από τις συνήθεις εξισώσεις, με πολύ ικανοποιητική όμως εικόνα τόσο στα διαγράμματα (σχ. 3.95 και 3.96 αντίστοιχα), όσο και στα στατιστικά τους.

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_{69} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} + c_3 \cdot T^* - c_4 \\ \text{Εξίσωση } E_{70} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_5 \cdot \sqrt{c_6 \cdot H^* \cdot T^* + c_7}}{\rho^{*2}} - c_8 \\ \text{Εξίσωση } E_{71} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_9 \cdot H^* \cdot T^* + c_{10}}{\rho^{*2}} - c_{11} \end{aligned}$$

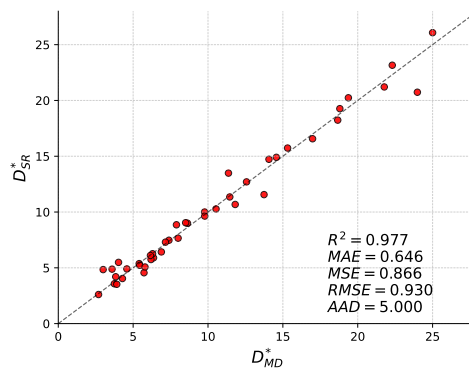
$c_1 \sim 0.19$
$c_2 \sim 14.81$
$c_3 \sim 18.96$
$c_4 \sim 31.02$
$c_5 \sim 4.80$
$c_6 \sim 0.40$
$c_7 \sim 20.87$
$c_8 \sim 27.54$
$c_9 \sim 0.19$
$c_{10} \sim 22.02$
$c_{11} \sim 27.49$



Σχήμα 3.95: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane slit*) — $E_{69} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} + c_3 \cdot T^* - c_4$



Σχήμα 3.96: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane slit pore*) — $E_{70} : D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot \sqrt{c_6 \cdot H^* \cdot T^* + c_7}}{\rho^{*2}} - c_8$

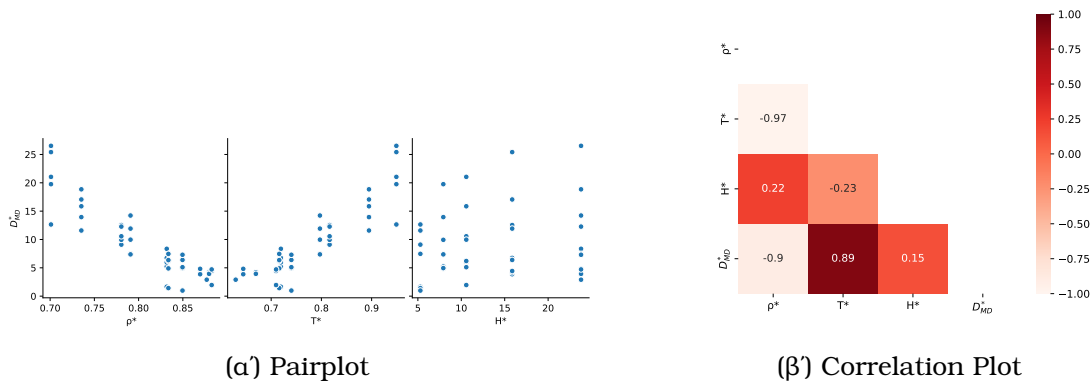


Σχήμα 3.97: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane slit pore*) — $E_{71} : D_{SR}^* = \frac{c_9 \cdot H^* \cdot T^* + c_{10}}{\rho^{*2}} - c_{11}$

3.7.3 n-Nonane cylindrical pore

Το αξιοσημείωτο στα διαγράμματα του σχήματος 3.98 είναι η επίδραση του ύψους H^* στην εξίσωση, που έχει δεκαπλάσια τιμή (0.15) από τη γεωμετρία σχισμής.

Σε όλες τις εμφανιζόμενες εξισώσεις, ο όρος ρ^{*-2} έχει αντικατασταθεί από τον ρ^{*-3} , ώστε να έχουμε παρόμοια ακρίβεια με τις αντίστοιχες της σχισμής. Ας σημειωθεί ότι έγινε δοκιμή και για τους δύο παραπάνω όρους της πυκνότητας. Στα διαγράμματα και τα στατιστικά για τις εξισώσεις E_{72} , E_{73} και E_{74} (σχ. 3.99, 3.100 και 3.101 αντίστοιχα) εμφανίζονται μεγάλες αποκλίσεις από την ευθεία αναφοράς, ιδίως στην εξίσωση E_{74} .



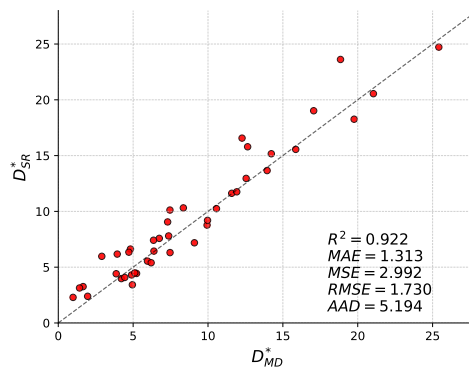
Σχήμα 3.98: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n*-Nonane cylindrical pore) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

Εξίσωση E_{72}
$$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt{c_2 \cdot H^* \cdot T^* + c_3}}{\rho^{*3}} - c_4$$

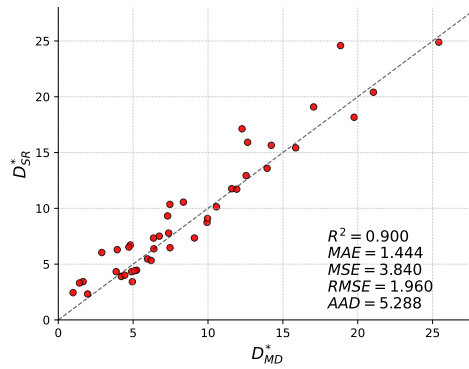
Εξίσωση E_{73}
$$D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot H^* \cdot T^* + c_6}{\rho^{*3}} - c_7$$

Εξίσωση E_{74}
$$D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* + c_9 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_{10}$$

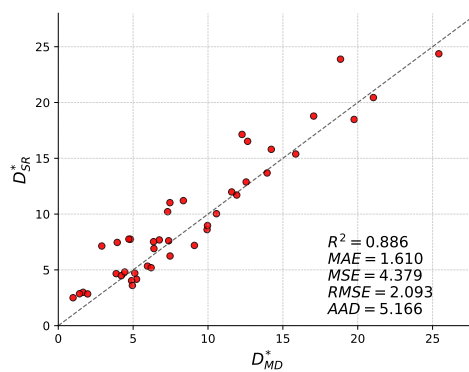
$c_1 \sim 5.80$
 $c_2 \sim 0.21$
 $c_3 \sim 1.96$
 $c_4 \sim 13.52$
 $c_5 \sim 0.30$
 $c_6 \sim 8.60$
 $c_7 \sim 13.55$
 $c_8 \sim 0.25$
 $c_9 \sim 7.93$
 $c_{10} \sim 9.28$



Σχήμα 3.99: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n*-Nonane cyl. pore) — E_{72} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot \sqrt{c_2 \cdot H^* \cdot T^* + c_3}}{\rho^{*3}} - c_4$



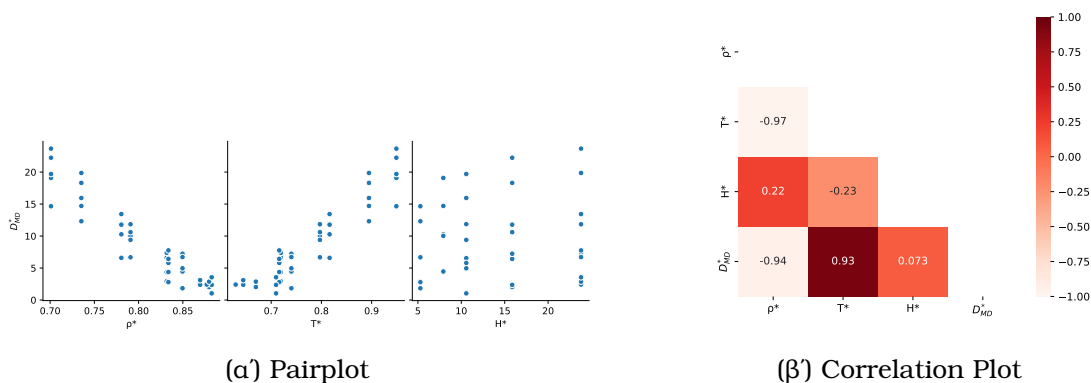
Σχήμα 3.100: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane cyl. pore*) — E_{73} : $D_{SR}^* = \frac{c_5 \cdot H^* \cdot T^* + c_6}{\rho^{*3}} - c_7$



Σχήμα 3.101: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane cyl. pore*) — E_{74} : $D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* + c_9 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_{10}$

3.7.4 n-Nonane hexagonal pore

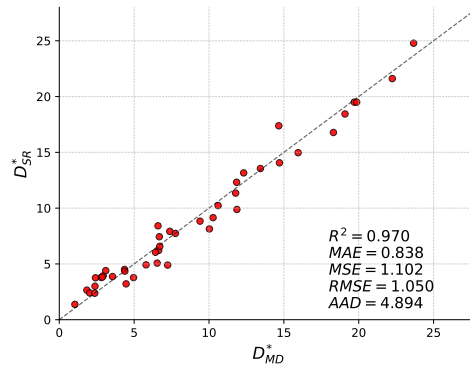
Στο σχήμα 3.102 η συσχέτιση θερμοκρασίας και πυκνότητας πλησιάζει τη μονάδα (με ανάλογη και αντίστροφα ανάλογη συμπεριφορά αντίστοιχα). Η επίδραση του ύψους H^* πέφτει πάλι μία τάξη μεγέθους (0.075), παραμένοντας μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της γεωμετρίας σχισμής.



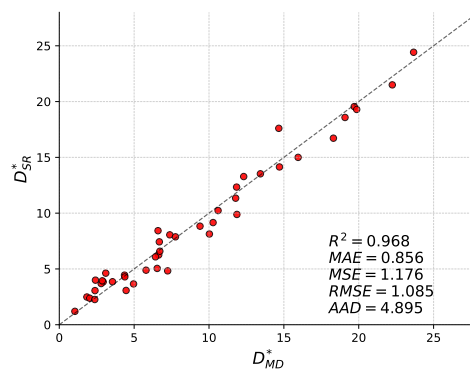
Σχήμα 3.102: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Nonane hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

Στις συμβολικές εκφράσεις εμφανίζεται μέσα σε ρίζα μόνο η θερμοκρασία, είτε σε άθροισμα είτε σε γινόμενο με το ύψος H^* . Η προσαρμογή των εξισώσεων E_{75} , E_{76} και E_{77} φαίνονται στα σχήματα 3.103, 3.104 και 3.105 αντίστοιχα, με πολύ καλύτερη προσαρμογή από αυτά της κυλινδρικής διατομής.

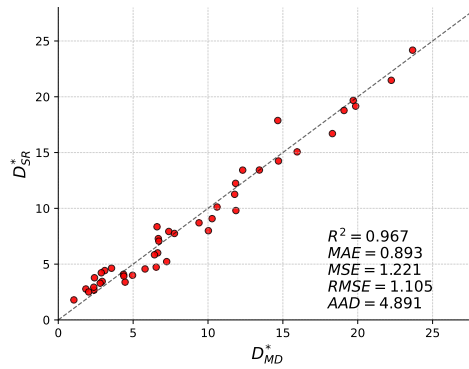
Εξίσωση E_{75}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} - c_3$	$c_1 \sim 0.20$ $c_2 \sim 21.13$ $c_3 \sim 27.75$
Εξίσωση E_{76}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot \sqrt{T^*} + c_5}{\rho^{*2}} - c_6$	$c_4 \sim 0.18$ $c_5 \sim 22.06$ $c_6 \sim 29.25$
Εξίσωση E_{77}	$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_9$	$c_7 \sim 0.16$ $c_8 \sim 18.36$ $c_9 \sim 20.33$



Σχήμα 3.103: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane hex. pore*) – E_{75} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} - c_3$



Σχήμα 3.104: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Nonane hex. pore*) – E_{76} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot \sqrt{T^*} + c_5}{\rho^{*2}} - c_6$



Σχήμα 3.105: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n*-Nonane hex. pore) – E_{77} : $D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot \sqrt{T^*}}{\rho^{*2}} - c_9$

3.8 Δεκάνιο (*n*-Decane)

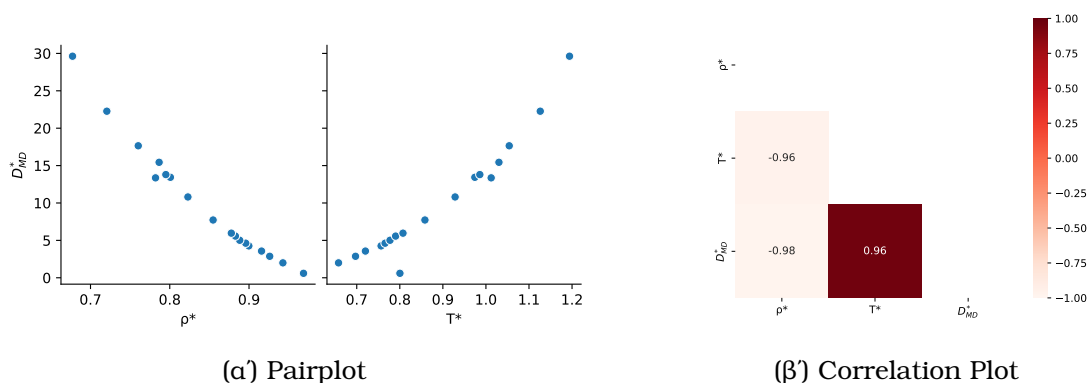
Στον πίνακα 3.8 φαίνονται οι ακραίες τιμές των παραμέτρων στα σετ δεδομένων του δεκανίου ($C_{10}H_{22}$), όπου έχουμε μικρή διαφοροποίηση των τιμών του bulk ρευστού σε σχέση με το νανο-περιορισμένο ρευστό.

Πίνακας 3.8: Εύρος τιμών στο σετ δεδομένων του δεκανίου (*n*-Decane)

	παραμέτροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.657683 - 1.194132	0.677321 - 0.968768	0.597306 - 29.625448
slit	5.064083 - 22.788373	0.720140 - 1.194132	0.677321 - 0.915805	2.167168 - 37.996752
cyl ¹	5.064083 - 22.788373	0.720140 - 1.194132	0.677321 - 0.915805	0.932665 - 34.656093
hex ²	5.064083 - 22.788373	0.720140 - 1.194132	0.677321 - 0.915805	1.331137 - 35.874964

¹ cylindrical ² hexagonal

3.8.1 *n*-Decane bulk

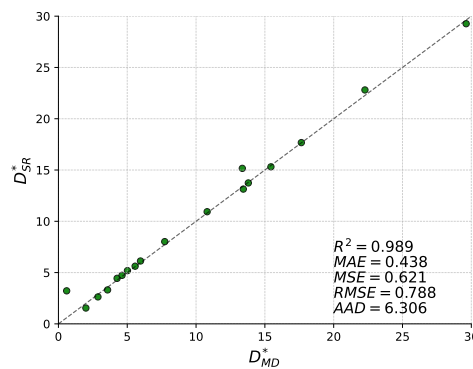


Σχήμα 3.106: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n*-Decane bulk) με τα ρ^* και T^*

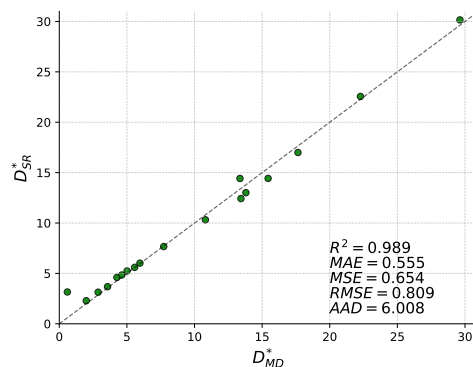
Οι συσχετίσεις (σχ.3.106) για το δεκάνιο είναι σαφείς και σύμφωνες με την αναμενόμενη φυσική συμπεριφορά του συστήματος, όπως στα υπόλοιπα ρευστά. Και οι δύο συσχετίσεις είναι πολύ κοντά στη μονάδα (0.96 για τη θερμοκρασία και -0.98 για την πυκνότητα).

Οι συμβολικές εκφράσεις είναι εντελώς όμοιες με αυτές που προέκυψαν στα σετ δεδομένων του οκτανίου, δείχνοντας την ίδια συμπεριφορά για τα δύο bulk ρευστά. Τα διαγράμματα ισοτιμίας των εξισώσεων E_{78} , E_{79} και E_{80} (σχ. 3.107, 3.108 και 3.109 αντίστοιχα) έχουν όλα πολύ καλή προσαρμογή και παράλληλα καλά στατιστικά μέτρα.

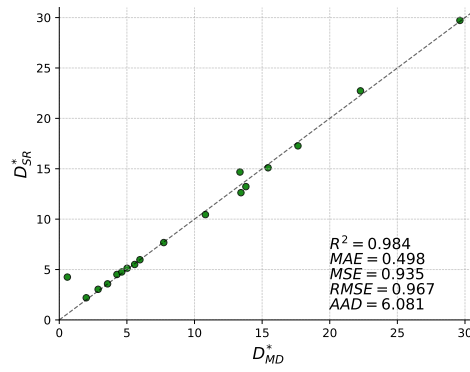
Εξίσωση E_{78}	$D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_2$	$c_1 \sim 14.88$ $c_2 \sim 9.46$
Εξίσωση E_{79}	$D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_4$	$c_3 \sim 9.11$ $c_4 \sim 4.86$
Εξίσωση E_{80}	$D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^{*2}}{\rho^{*2}} - c_6$	$c_5 \sim 10.49$ $c_6 \sim 2.91$



Σχήμα 3.107: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane bulk*) — $E_{78} : D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_2$



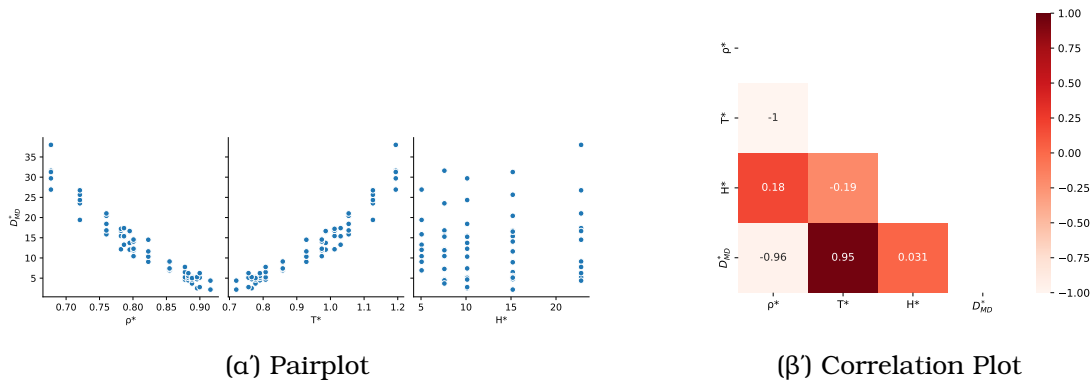
Σχήμα 3.108: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane bulk*) — $E_{79} : D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_4$



Σχήμα 3.109: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane bulk*) — E_{80} : $D_{SR}^* = c_5 \cdot \frac{T^{*2}}{\rho^{*2}} - c_6$

3.8.2 n-Decane slit pore

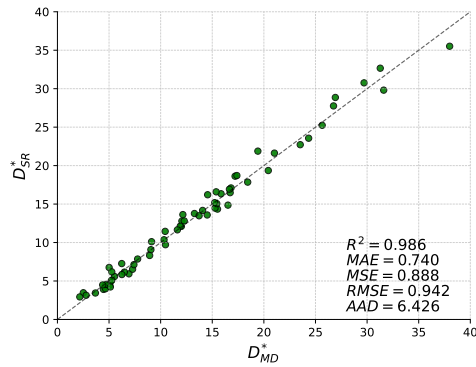
Οι συσχετίσεις για τη γεωμετρία σχισμής (σχ. 3.110) έχουν σαφή εικόνα, με την επίδραση του ύψους H^* να είναι πάλι πολύ μικρή.



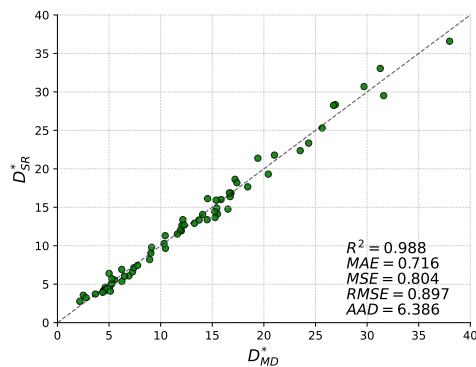
Σχήμα 3.110: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Decane slit pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_{81} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3 & \begin{cases} c_1 \sim 0.17 \\ c_2 \sim 15.56 \\ c_3 \sim 13.55 \end{cases} \\ \text{Εξίσωση } E_{82} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} - c_6 & \begin{cases} c_4 \sim 0.17 \\ c_5 \sim 25.86 \\ c_6 \sim 30.39 \end{cases} \end{aligned}$$

Οι συμβολικές εκφράσεις για σχισμή είναι ιδιαίτερα απλές και παρουσιάζουν ομοιότητα με εξισώσεις του οκτανίου (cylindrical και hexagonal pore). Τα διαγράμματα ισοτιμίας των εξισώσεων E_{81} και E_{82} (στα σχ. 3.111 και 3.112 αντίστοιχα) έχουν ικανοποιητική εικόνα, με τις πολλές χαμηλές τιμές να συγκεντρώνονται πάνω ή κοντά στην ευθεία αναφοράς. Σε κάποιες υψηλές τιμές η προσαρμογή δεν είναι τόσο ακριβής όσο στις υπόλοιπες.

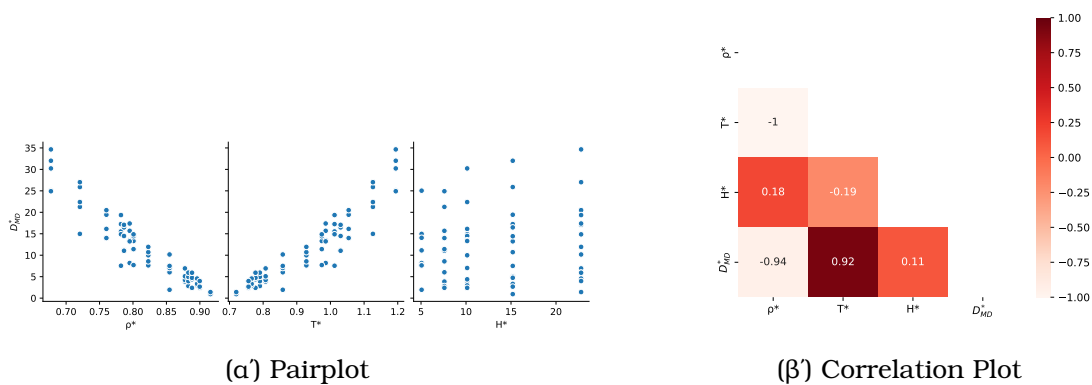


Σχήμα 3.111: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane slit pore*) — $E_{81} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$



Σχήμα 3.112: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane slit pore*) — $E_{82} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} - c_6$

3.8.3 n-Decane cylindrical pore

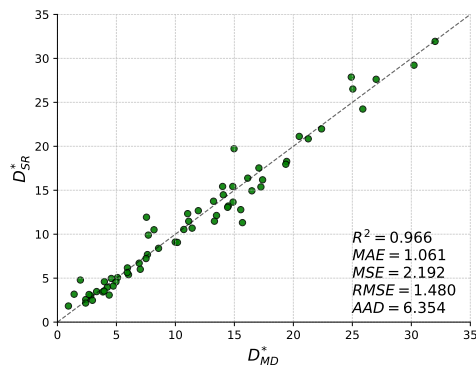


Σχήμα 3.113: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Decane cylindrical pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

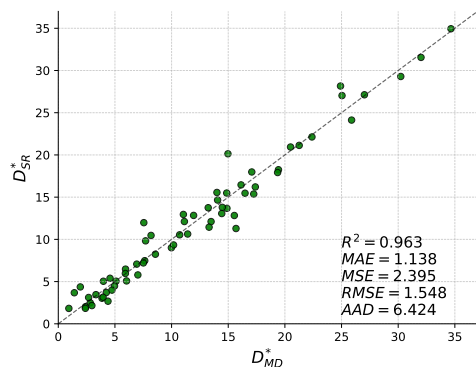
Η εικόνα των σχέσεων μεταξύ των παραμέτρων (σχ. 3.113) δεν άλλαξε, με μόνη εξαίρεση τη μεγαλύτερη επίδραση του ύψους H^* στις εξισώσεις slit pore.

Οι εκφράσεις που έδωσε η διαδικασία είναι απλές και διατηρούν την προηγούμενη μορφή. Τα αντίστοιχα διαγράμματα (σχ.3.114 και 3.115) έχουν καλή προσαρμογή ($R^2 > 0.96$), με λίγο μεγαλύτερες όμως αποκλίσεις σε σχέση με το slit pore.

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_{83} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} - c_3 & \begin{cases} c_1 \sim 0.20 \\ c_2 \sim 24.96 \\ c_3 \sim 30.61 \end{cases} \\ \text{Εξίσωση } E_{84} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_6 & \begin{cases} c_4 \sim 0.20 \\ c_5 \sim 15.28 \\ c_6 \sim 15.00 \end{cases} \end{aligned}$$



Σχήμα 3.114: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane cyl. pore*) – $E_{83} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} - c_3$



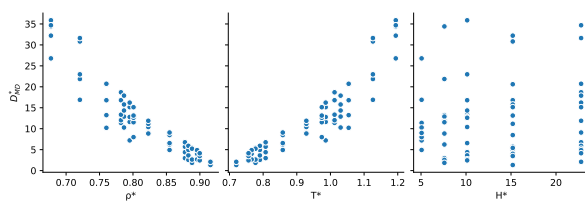
Σχήμα 3.115: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane cyl. pore*) – $E_{84} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_6$

3.8.4 n-Decane hexagonal pore

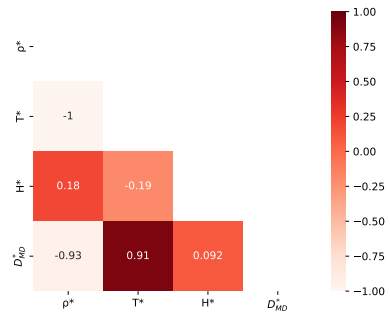
Στο σχήμα 3.116 η εικόνα των συσχετίσεων της κυλινδρικής διατομής επαναλαμβάνεται, με αυτές του εξαγωνικού αγωγού να έχουν ελάχιστη διαφορά.

Το ίδιο συμβαίνει και με τις παρακάτω συμβολικές εκφράσεις που επιλέχθηκαν με βάση τα βέλτιστα στατιστικά.

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_{85} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3 & \begin{cases} c_1 \sim 0.16 \\ c_2 \sim 9.14 \\ c_3 \sim 9.48 \end{cases} \\ \text{Εξίσωση } E_{86} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} - c_6 & \begin{cases} c_4 \sim 0.16 \\ c_5 \sim 12.69 \\ c_6 \sim 16.57 \end{cases} \end{aligned}$$



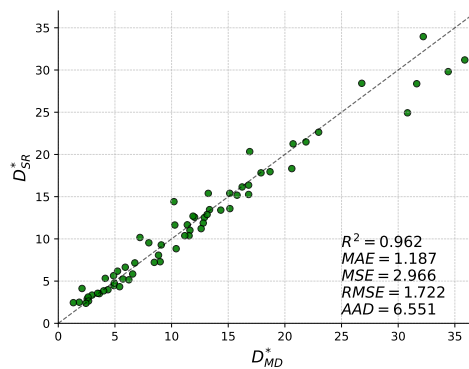
(α') Pairplot



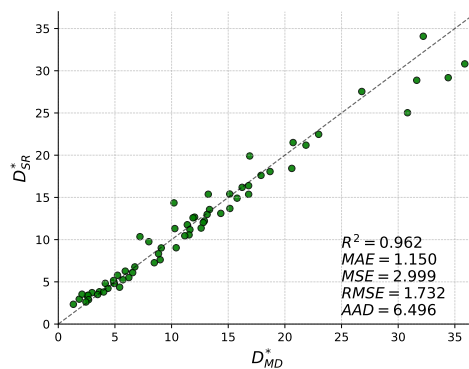
(β') Correlation Plot

Σχήμα 3.116: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*n-Decane hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

Τα αντίστοιχα διαγράμματα (σχ.3.117 και 3.118) έχουν παρόμοια στατιστικά, με λιγότερο καλή προσαρμογή όμως (οι υψηλές τιμές ξεφεύγουν αρκετά από την ακριβή πρόβλεψη).



Σχήμα 3.117: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane hex. pore*) — E_{85} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$



Σχήμα 3.118: Διάγραμμα ισοτιμίας (*n-Decane hex. pore*) — E_{86} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} - c_6$

3.9 Κυκλοεξάνιο (Cyclohexane)

Στον πίνακα 3.9 για τις τιμές των παραμέτρων στα σετ δεδομένων του κυκλοεξανίου (C_6H_{12}), παρατηρείται μόνο μια μικρή διαφορά στη μέγιστη τιμή της bulk πυκνότητας.

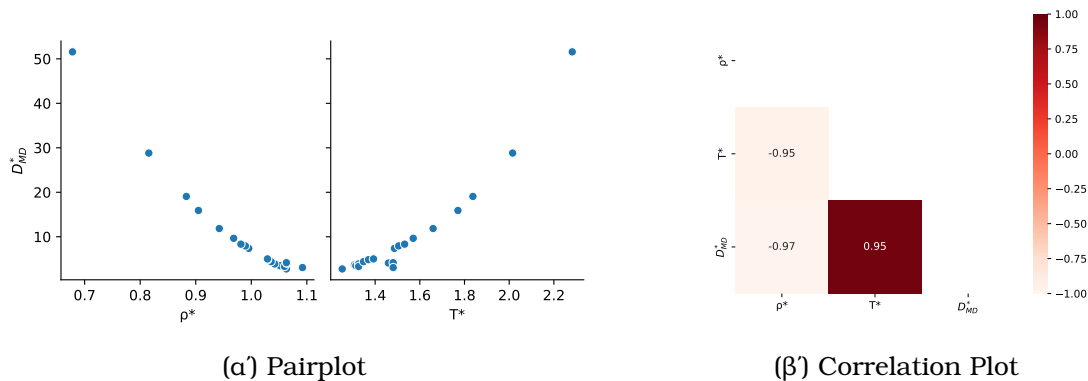
Πίνακας 3.9: Εύρος τιμών στο σετ δεδομένων του κυκλοεξανίου (Cyclohexane)

	παραμέτροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	1.252726 - 2.282211	0.678108 - 1.092162	2.763373 - 51.573246
slit	5.932906 - 26.698076	1.486416 - 2.282211	0.678108 - 0.995424	5.484360 - 62.824228
cyl ¹	5.932906 - 26.698076	1.486416 - 2.282211	0.678108 - 0.995424	0.416684 - 59.164728
hex ²	5.932906 - 26.698076	1.486416 - 2.282211	0.678108 - 0.995424	2.357264 - 63.938455

¹ cylindrical ² hexagonal

3.9.1 Cyclohexane bulk

Τα διαγράμματα συσχέτισεων (σχήμα 3.119) είναι τα αναμενόμενα, με την ίδια περίπου εικόνα να επαναλαμβάνεται, όπως και στα υπόλοιπα bulk ρευστά της εργασίας.

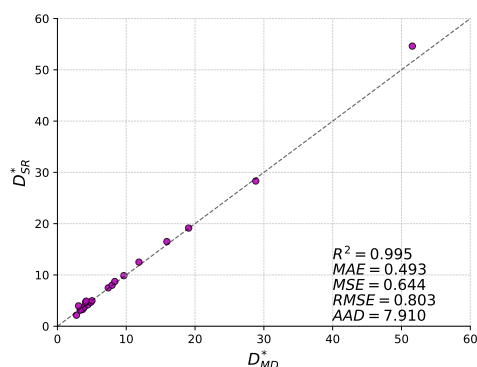


Σχήμα 3.119: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (Cyclohexane bulk) με τα ρ^* και T^*

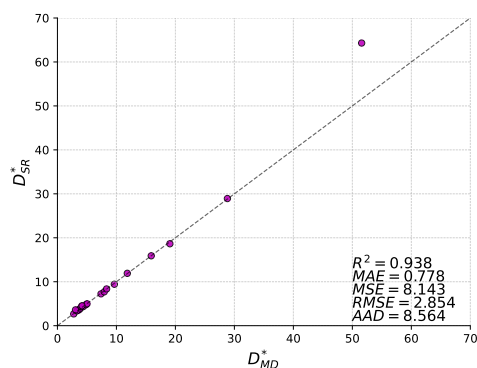
Στις συμβολικές εκφράσεις έχουμε παρόμοια μορφή με τις αντίστοιχες του οκτανίου και του δεκανίου, με εξαίρεση την E_{89} , όπου ο όρος T^* βρίσκεται εκτός του κλάσματος, επιτυγχάνοντας παρόμοιες επιδόσεις.

Εξίσωση E_{87}	$D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_2$	$c_1 \sim 13.61$ $c_2 \sim 12.93$
Εξίσωση E_{88}	$D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_4$	$c_3 \sim 9.81$ $c_4 \sim 7.55$
Εξίσωση E_{89}	$D_{SR}^* = \frac{c_5}{\rho^{*3}} + c_6 \cdot T^* - c_7$	$c_5 \sim 21.11$ $c_6 \sim 5.82$ $c_7 \sim 22.42$

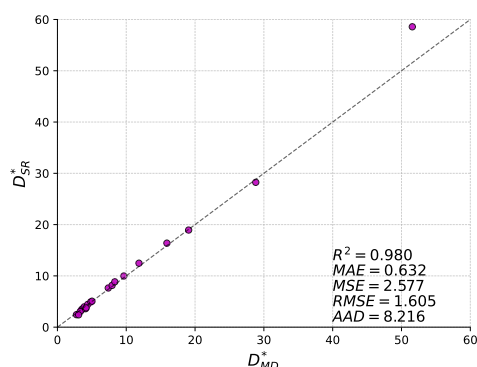
Στα διαγράμματα ισοτιμίας των σχημάτων 3.120, 3.121 και 3.122 (με πολύ καλά στατιστικά) ξεχωρίζει ένα outlier σε υψηλή τιμή, με μεγαλύτερη την απόκλιση στην εξίσωση E_{88} . Οι υπόλοιπες όμως τιμές παρουσιάζουν πολύ καλό ταίριασμα με τα δεδομένα.



Σχήμα 3.120: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane bulk*) — $E_{87} : D_{SR}^* = c_1 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_2$



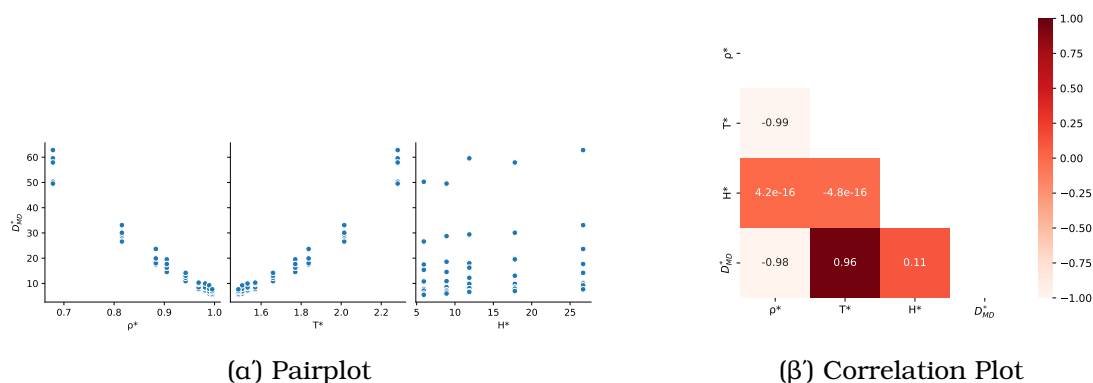
Σχήμα 3.121: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane bulk*) — $E_{88} : D_{SR}^* = c_3 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_4$



Σχήμα 3.122: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane bulk*) — $E_{89} : D_{SR}^* = \frac{c_5}{\rho^{*3}} + c_6 \cdot T^* - c_7$

3.9.2 Cyclohexane slit pore

Στο σχήμα 3.123 φαίνονται τα διαγράμματα συσχετίσεων για το σετ δεδομένων της γεωμετρίας σχισμής.

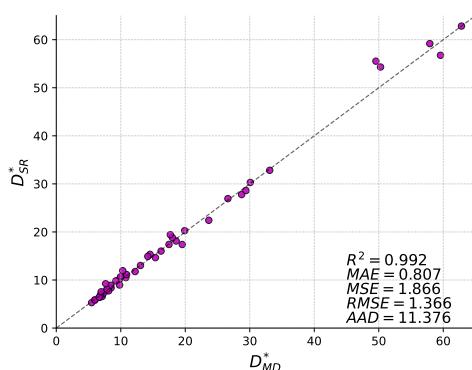


Σχήμα 3.123: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Cyclohexane slit pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

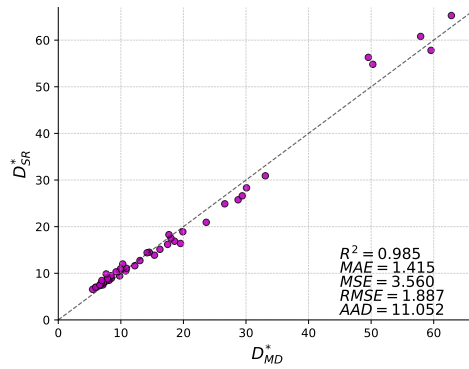
Στις συμβολικές εκφράσεις επικράτησε το άθροισμα $H^* + T^*$ που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα από τις πολλές μορφές που δοκιμάστηκαν.

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_{90} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3 & \begin{cases} c_1 \sim 0.18 \\ c_2 \sim 13.78 \\ c_3 \sim 16.51 \end{cases} \\ \text{Εξίσωση } E_{91} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6 & \begin{cases} c_4 \sim 0.15 \\ c_5 \sim 7.95 \\ c_6 \sim 6.37 \end{cases} \end{aligned}$$

Οι επιλεγμένες εξισώσεις έδωσαν πολύ ικανοποιητικά διαγράμματα ισοτιμίας (σχ.3.124 και 3.125 αντίστοιχα) με αξιοπρεπή στατιστικά μέτρα.



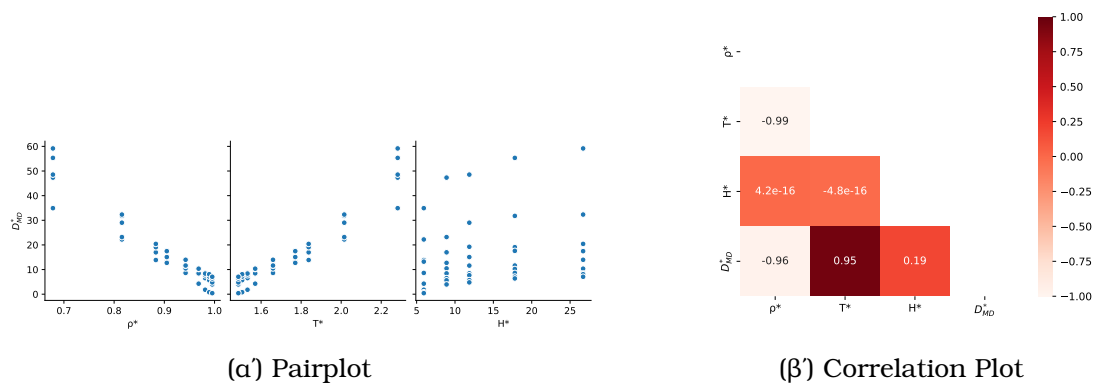
Σχήμα 3.124: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane slit pore*) — E_{90} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$



Σχήμα 3.125: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane slit pore*) — $E_{91} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$

3.9.3 Cyclohexane cylindrical pore

Τα διαγράμματα συσχετίσεων για την κυλινδρική διατομή φαίνονται στο σχήμα 3.126.

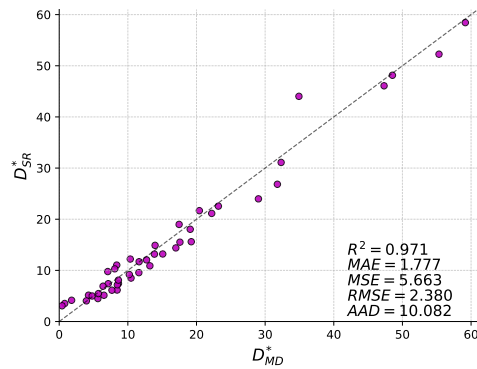


Σχήμα 3.126: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Cyclohexane cylindrical pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

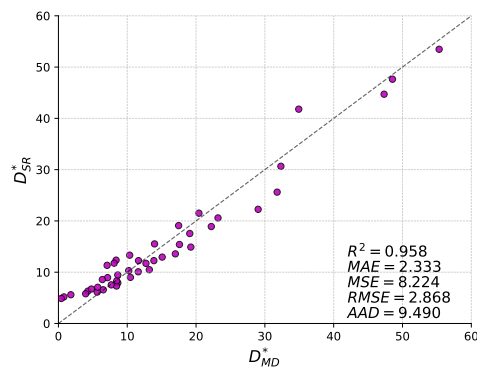
Οι συμβολικές εκφράσεις είναι παρόμοιες απλότητας, με άθροισμα επίσης στον αριθμητή του κλάσματος.

$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση } E_{92} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3 & \begin{cases} c_1 \sim 0.31 \\ c_2 \sim 11.18 \\ c_3 \sim 15.60 \end{cases} \\ \text{Εξίσωση } E_{93} \quad D_{SR}^* &= \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6 & \begin{cases} c_4 \sim 0.30 \\ c_5 \sim 5.66 \\ c_6 \sim 5.50 \end{cases} \end{aligned}$$

Τα διαγράμματα ισοτιμίας (σχ. 3.127 και 3.128 αντίστοιχα) έχουν αυτή τη φορά μεγαλύτερη διασπορά.



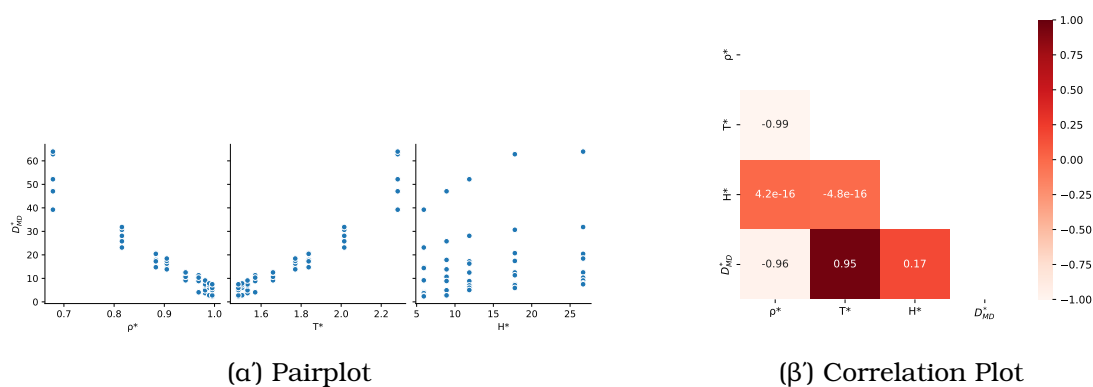
Σχήμα 3.127: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane cyl. pore*) — $E_{92} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$



Σχήμα 3.128: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane cyl. pore*) — $E_{93} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$

3.9.4 Cyclohexane hexagonal pore

Στα διαγράμματα του σχήματος 3.129 δεν αλλάζει κάτι ιδιαίτερα, σε σχέση με τα αντίστοιχα των νανο-αγωγών σχισμής και κυλίνδρου.

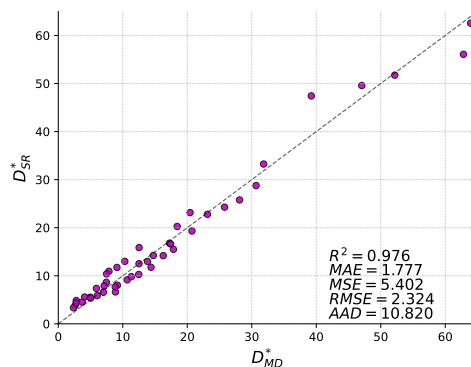


Σχήμα 3.129: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Cyclohexane hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

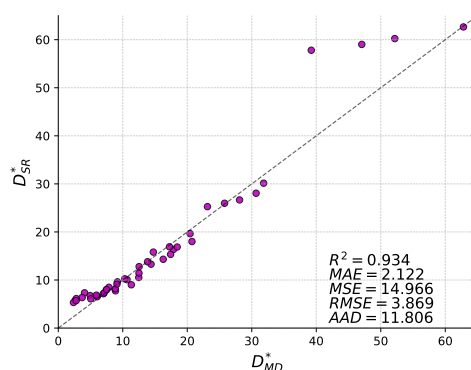
Οι συμβολικές εκφράσεις έχουν την ίδια μορφή με slit και hexagonal pore. Και εδώ δοκιμάστηκαν πολλές εξισώσεις, χωρίς το ίδιο καλά στατιστικά.

$$\begin{array}{l} \text{Εξίσωση } E_{94} \quad D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3 \\ \text{Εξίσωση } E_{95} \quad D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} c_1 \sim 0.33 \\ c_2 \sim 12.05 \\ c_3 \sim 16.73 \\ c_4 \sim 0.12 \\ c_5 \sim 8.74 \\ c_6 \sim 8.62 \end{array} \right.$$

Στα διαγράμματα (σχ.3.130 και 3.131) η πρόβλεψη στις υψηλές τιμές δεν είναι εξίσου καλή, ιδίως για την εξίσωση E_{95} .



Σχήμα 3.130: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane hex. pore*) — $E_{94} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$



Σχήμα 3.131: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Cyclohexane hex. pore*) — $E_{95} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_6$

3.10 Τολουόλιο (*Toluene*)

Στον πίνακα 3.10 του εύρους τιμών του τολουολίου ($C_6H_5CH_3$), έχουμε μικρή διαφορά στην ελάχιστη τιμή της θερμοκρασίας και τη μέγιστη της πυκνότητας στο bulk ρευστό.

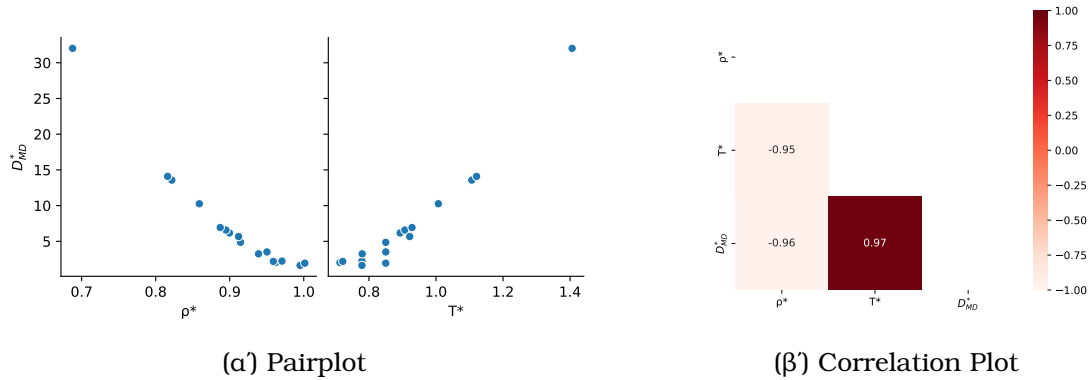
3.10.1 Toluene bulk

Οι εξαρτήσεις (σχήμα 3.132) των παραμέτρων του συστήματος είναι πολύ κοντά στη μονάδα (ανάλογη σχέση 0.97 στη θερμοκρασία και αντίστροφα ανάλογη σχέση -0.96 στην πυκνότητα).

Πίνακας 3.10: Εύρος τιμών στο σετ δεδομένων του τολουολίου (*Toluene*)

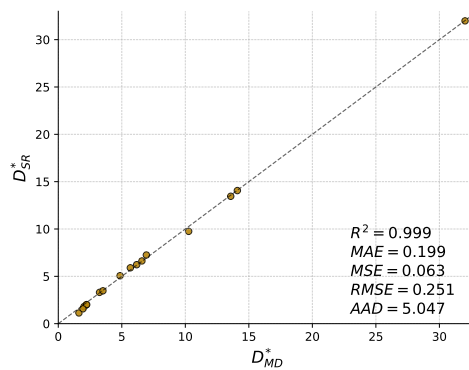
	παράμετροι			
	ύψος H^*	θερμοκρασία T^*	πυκνότητα ρ^*	συντελεστής διάχυσης D^*
bulk	—	0.713321 - 1.406172	0.687742 - 1.001430	1.625074 - 32.018228
slit	6.233385 - 28.050234	0.850090 - 1.406172	0.687742 - 0.914610	1.944133 - 39.326345
cyl ¹	6.233385 - 28.050234	0.850090 - 1.406172	0.687742 - 0.914610	2.017078 - 38.484903
hex ²	6.233385 - 28.050234	0.850090 - 1.406172	0.687742 - 0.914610	0.375191 - 37.107631

¹ cylindrical ² hexagonal



Σχήμα 3.132: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Toluene bulk*) με τα ρ^* και T^*

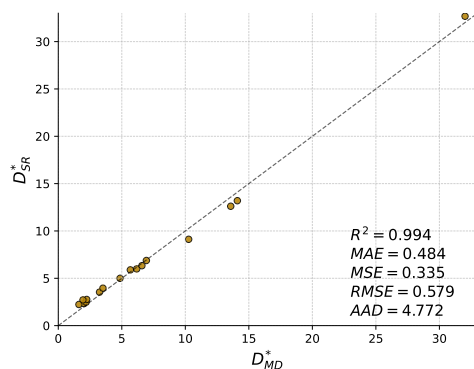
Εξίσωση E_{96}	$D_{SR}^* = \frac{c_1}{\rho^{*3}} + c_2 \cdot T^{*2} - c_3$	$c_1 \sim 11.22$ $c_2 \sim 5.64$ $c_3 \sim 13.68$
Εξίσωση E_{97}	$D_{SR}^* = c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_5$	$c_4 \sim 8.61$ $c_5 \sim 4.57$
Εξίσωση E_{98}	$D_{SR}^* = c_6 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*2}} - c_7$	$c_6 \sim 13.81$ $c_7 \sim 9.10$



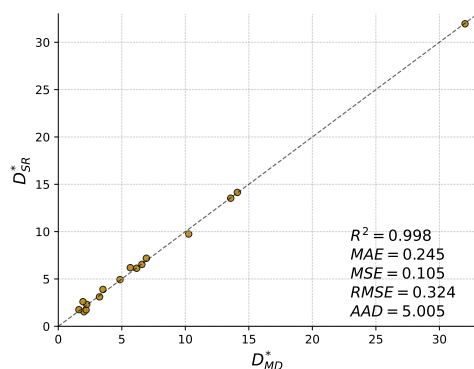
Σχήμα 3.133: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene bulk*) — E_{96} : $D_{SR}^* = \frac{c_1}{\rho^{*3}} + c_2 \cdot T^{*2} - c_3$

Οι παραπάνω εξισώσεις E_{97} και E_{98} έχουν τη συνηθισμένη μορφή, ενώ η E_{96} - με άριστες επιδόσεις (διάγραμμα 3.133) - πρωτοτυπεί με τον όρο T^{*2} σε άθροισμα εκτός κλάσματος.

Τα διαγράμματα των εξισώσεων (σχ.3.133, 3.134 και 3.135 αντίστοιχα) είναι από τα καλύτερα στην παρούσα εργασία, με άριστη προσαρμογή και ακρίβεια.

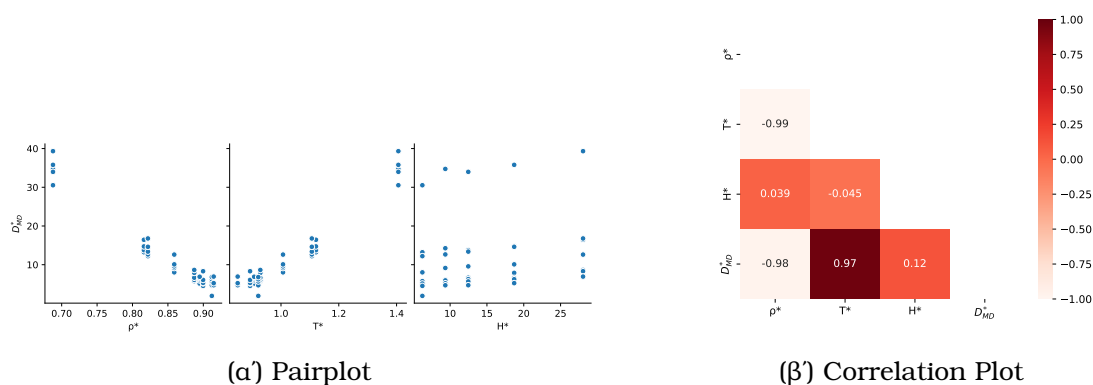


Σχήμα 3.134: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene bulk*) — $E_{97} : D_{SR}^* = c_4 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_5$



Σχήμα 3.135: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene bulk*) — $E_{98} : D_{SR}^* = c_6 \cdot \frac{T^*}{\rho^{*3}} - c_7$

3.10.2 Toluene slit pore



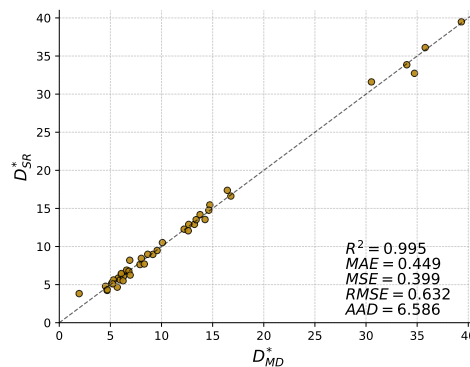
Σχήμα 3.136: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Toluene slit pore*) με τα ρ^* , T^* και H^*

Η εικόνα των συσχετίσεων (σχ.3.136) δεν ξεφεύγει από την αναμενόμενη φυσική συμπεριφορά, με την επίδραση του H^* να εξακολουθεί να είναι μικρή (συσχέτιση 0.12).

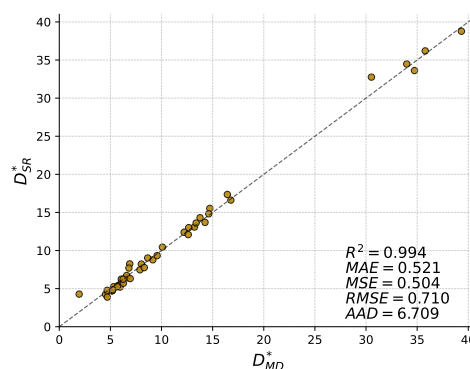
Οι εξισώσεις, κυρίως με τον όρο ρ^{*-2} , χρησιμοποιούν τόσο γινόμενο όσο και άθροισμα όρων στον αριθμητή. Εξίσου καλά αποδίδει και ο όρος ρ^{*3} στον παρονομαστή.

Εξίσωση E_{99}	$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} - c_3$	$c_1 \sim 0.12$ $c_2 \sim 28.91$ $c_3 \sim 31.77$
Εξίσωση E_{100}	$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_6$	$c_4 \sim 0.13$ $c_5 \sim 14.87$ $c_6 \sim 13.17$
Εξίσωση E_{101}	$D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_9$	$c_7 \sim 0.09$ $c_8 \sim 8.83$ $c_9 \sim 6.78$

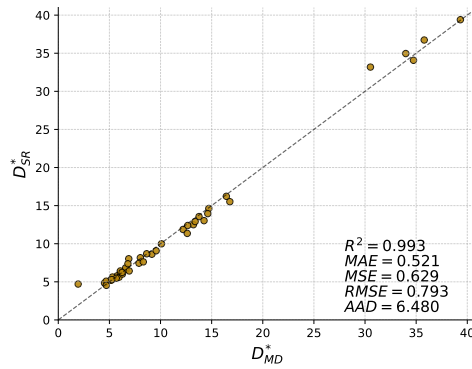
Τα διαγράμματα των εξισώσεων E_{99} , E_{100} και E_{101} (σχ.3.137, 3.138 και 3.139 αντίστοιχα) παρουσιάζουν πολύ καλή προσαρμογή και αξιοπρεπή στατιστικά μέτρα.



Σχήμα 3.137: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene slit pore*) — E_{99} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* \cdot T^* + c_2}{\rho^{*2}} - c_3$



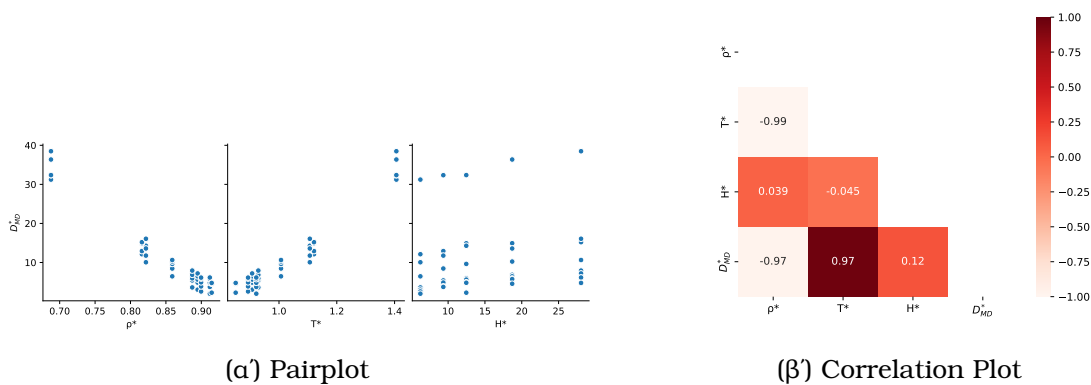
Σχήμα 3.138: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene slit pore*) — E_{100} : $D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* + c_5 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_6$



Σχήμα 3.139: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene slit pore*) — $E_{101} : D_{SR}^* = \frac{c_7 \cdot H^* + c_8 \cdot T^*}{\rho^{*3}} - c_9$

3.10.3 Toluene cylindrical pore

Τα διαγράμματα των συσχετίσεων (σχ.3.140) δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτη διαφορά από τα αντίστοιχα της γεωμετρίας σχισμής.



Σχήμα 3.140: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Toluene cylindrical pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

Οι συμβολικές εκφράσεις έχουν κοινό χαρακτηριστικό τον όρο ρ^{*2} στον παρονομαστή, με την E_{103} να προσομοιάζει με την E_{96} του bulk ρευστού.

Εξίσωση E_{102}
$$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$$

Εξίσωση E_{103}
$$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} + c_6 \cdot T^{*2} - c_7$$

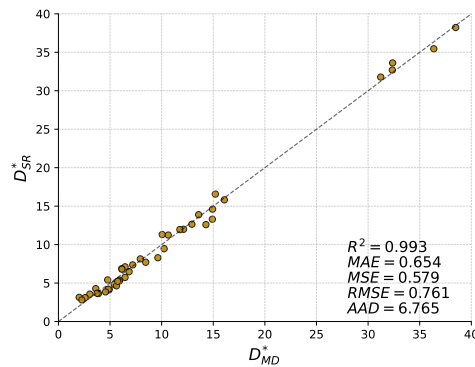
Εξίσωση E_{104}
$$D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* \cdot T^* + c_9}{\rho^{*2}} - c_{10}$$

$$\begin{aligned} c_1 &\sim 0.13 \\ c_2 &\sim 14.92 \\ c_3 &\sim 14.44 \end{aligned}$$

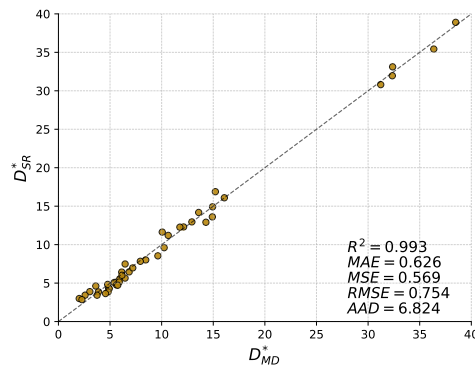
$$\begin{aligned} c_4 &\sim 0.12 \\ c_5 &\sim 21.94 \\ c_6 &\sim 5.62 \\ c_7 &\sim 29.02 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_8 &\sim 0.12 \\ c_9 &\sim 29.40 \\ c_{10} &\sim 33.50 \end{aligned}$$

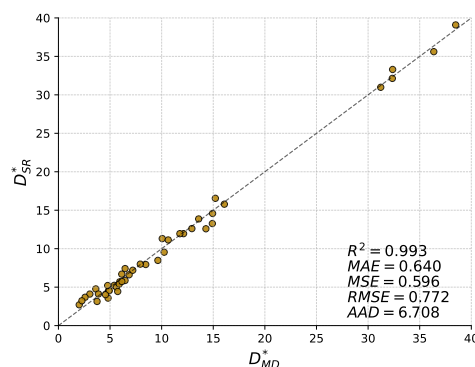
Τα διαγράμματα ισοτιμίας και τα στατιστικά των E_{102} , E_{103} και E_{104} φαίνονται στα σχήματα 3.141, 3.142 και 3.143 αντίστοιχα, με πολύ καλή πρόβλεψη, όπως και στη γεωμετρία σχισμής.



Σχήμα 3.141: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene cyl. pore*) — $E_{102} : D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$



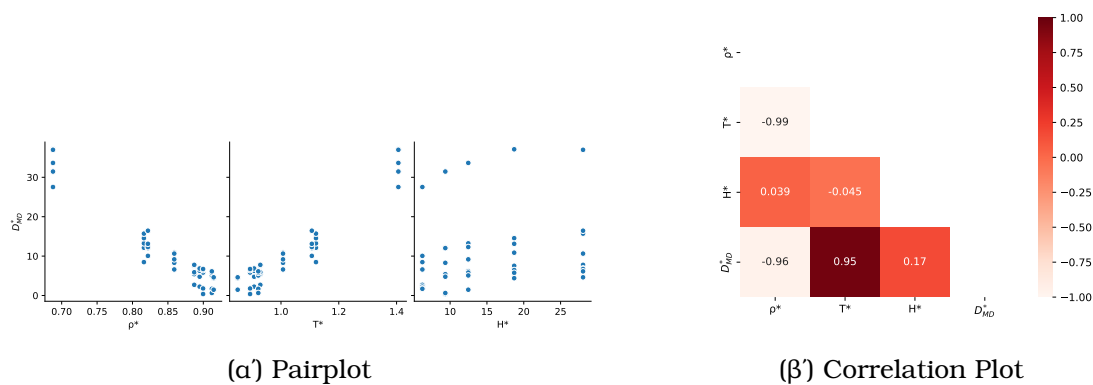
Σχήμα 3.142: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene cyl.*) — $E_{103} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} + c_6 \cdot T^{*2} - c_7$



Σχήμα 3.143: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene cyl. pore*) — $E_{104} : D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* \cdot T^* + c_9}{\rho^{*2}} - c_{10}$

3.10.4 Toluene hexagonal pore

Τέλος, παρόμοια εικόνα έχουμε και εδώ στις συσχετίσεις των παραμέτρων του συστήματος, που φαίνονται στο σχήμα 3.144.



Σχήμα 3.144: Συσχέτιση του συντελεστή D_{MD}^* (*Toluene hexagonal pore*) με τις παραμέτρους ρ^* , T^* και H^*

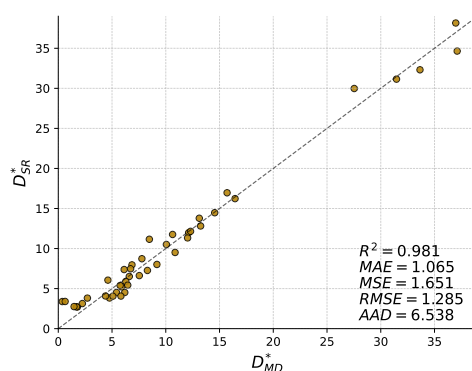
Οι συμβολικές εκφράσεις παρουσιάζουν τη γνωστή απλή μορφή, με εξαίρεση την E_{106} , όπου πρωτοεμφανίζεται ο όρος T^{*3} σε άθροισμα εκτός κλάσματος.

Εξίσωση E_{105}
$$D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$$

Εξίσωση E_{106}
$$D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} + c_6 \cdot T^{*3} - c_7$$

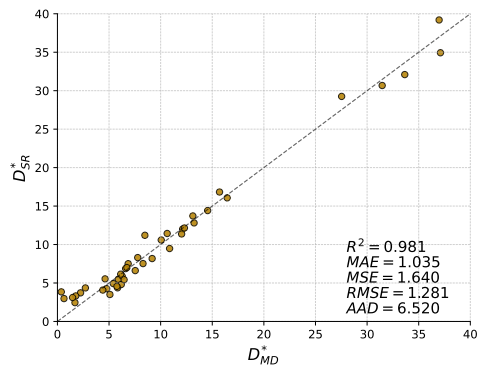
Εξίσωση E_{107}
$$D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* \cdot T^* + c_9}{\rho^{*2}} - c_{10}$$

$c_1 \sim 0.17$
 $c_2 \sim 14.06$
 $c_3 \sim 14.18$
 $c_4 \sim 0.15$
 $c_5 \sim 26.95$
 $c_6 \sim 0.22$
 $c_7 \sim 31.18$
 $c_8 \sim 0.15$
 $c_9 \sim 27.48$
 $c_{10} \sim 31.67$

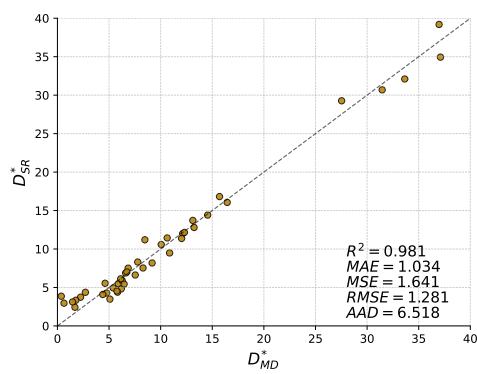


Σχήμα 3.145: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene hex. pore*) — E_{105} : $D_{SR}^* = \frac{c_1 \cdot H^* + c_2 \cdot T^*}{\rho^{*2}} - c_3$

Τα αντίστοιχα διαγράμματα (σχ.3.145, 3.146 και 3.147) έχουν μεγαλύτερη διασπορά σε σχέση με τα προηγούμενα, επιτυγχάνοντας όμως αξιοπρεπή στατιστικά μέτρα.



Σχήμα 3.146: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene hex.*) — $E_{106} : D_{SR}^* = \frac{c_4 \cdot H^* \cdot T^* + c_5}{\rho^{*2}} + c_6 \cdot T^{*3} - c_7$



Σχήμα 3.147: Διάγραμμα ισοτιμίας (*Toluene hex. pore*) — $E_{107} : D_{SR}^* = \frac{c_8 \cdot H^* \cdot T^* + c_9}{\rho^{*2}} - c_{10}$

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Η μέθοδος της συμβολικής παλινδρόμησης που ακολουθήθηκε στην παρούσα μελέτη της διάχυσης μοριακών ρευστών, έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε παρόμοια συστήματα, όπως π.χ. για τον υπολογισμό του ρυθμού ροής αερίου μέσω κυκλικών σωλήνων [16]. Η εφαρμογή της μεθόδου οδηγεί στην εξαγωγή σχετικά απλών και ακριβών εκφράσεων του ρυθμού ροής. Η μέθοδος SR - με ενσωμάτωση οποιασδήποτε γνώσης ή πληροφορίας για το μελετούμενο σύστημα - εξασφαλίζει ότι το αποτέλεσμα θα είναι έγκυρο και σύμφωνο με τις συνθήκες και τους περιορισμούς που τίθενται, χωρίς να γνωρίζουμε απαραίτητα εκ των προτέρων όλες τις λεπτομέρειες του προβλήματος.

Έγινε προσπάθεια να δοθούν εκφράσεις του συντελεστή διάχυσης σε συνάρτηση με μακροσκοπικές μεταβλητές, συγκεκριμένα τη θερμοκρασία T^* , την πυκνότητα ρ^* και το μέγεθος (ύψος) H^* των διατάξεων νανοπεριορισμού (νανοαγωγοί ή νανοκανάλια). Λήφθηκε υπόψη η φυσική ερμηνεία του αποτελέσματος και η φυσική συμπεριφορά του συστήματος, ώστε οι προτεινόμενες γενικές εκφράσεις να είναι συνεπείς με τη θεωρία και το αποτέλεσμα. Η εξαγωγή του συντελεστή D^* αποκλειστικά μέσω μακροσκοπικών μεταβλητών προτιμάται, επειδή οι αντίστοιχες προσπάθειες με μικροσκοπικούς όρους (για παράδειγμα τις θέσεις και τις ταχύτητες πολύ μεγάλου αριθμού ατόμων) επιβάλλουν την ενσωμάτωση πολύπλοκων στατιστικών εκφράσεων, ενώ απαιτούν χρονοβόρες και δαπανηρές πειραματικές διαδικασίες.

Κατά τη διαδικασία της SR, στις προτεινόμενες εξισώσεις αποφύγαμε συστηματικά τη χρήση λογαρίθμων (π.χ. $\log(T^*)$), εκθετικών (π.χ. e^{ρ^*}), ή πολύπλοκων συναρτήσεων, για λόγους απλούστευσης και ομοιογένειας των παραγόμενων εκφράσεων. Σε όλα τα μοριακά ρευστά που μελετήθηκαν, ανάμεσα σε δυνητικά άπειρες εξισώσεις, προέκυπτε σχετικά αβίαστα η έκφραση $\frac{T^{*m}}{\rho^{*n}}$ (με ελάχιστες αποκλίσεις), ενώ ο παράγοντας H^* (ύψος καναλιού) συμμετείχε ως όρος γινομένου ή αθροίσματος στην υπόλοιπη έκφραση. Κατά συνέπεια, όλες οι προτεινόμενες εκφράσεις δείχνουν αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά σε σχέση με την πυκνότητα ρ^* , άλλες λιγότερο ($\frac{1}{\rho^*}$), άλλες περισσότερο ($\frac{1}{\rho^{*2}}$, $\frac{1}{\rho^{*3}}$, $\frac{1}{\rho^{*4}}$ ή ακόμη και $\frac{1}{\rho^{*5}}$), επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι η διάχυση των σωματιδίων είναι δυσκολότερη σε πυκνότερα ρευστά. Η αναλογική σχέση με τη θερμοκρασία T^* είναι αναμενόμενη, αφού η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε εντονότερη κίνηση σωματιδίων, επομένως και μεγαλύτερη διάχυση. Η αύξηση του μεγέθους (ύψους) του καναλιού οδηγεί τελικά σε υψηλότερες τιμές διάχυσης, όμως η επίδραση του όρου H^* (όπως φαίνεται από τον συντελεστή του σε κάθε εξίσωση) παραμένει εξαιρετικά χαμηλή σε όλες τις εκφράσεις.

Στο παράρτημα Α που ακολουθεί (όπου παρατίθενται συγκεντρωτικά όλα τα στατιστικά μέτρα των εξισώσεων) εύκολα εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι περισσότερες εκφράσεις που προτείνονται εμφανίζουν καλή ακρίβεια πρόβλεψης, θέτοντας μία βάση για μελλοντική εφαρμογή παρόμοιων εκφράσεων και για άλλα ρευστά που δεν μελετήθηκαν εδώ. Δίνεται επίσης η ευκαιρία σύγκρισης των επιδόσεων μιας εξίσωσης σε σχέση με τις υπόλοιπες. Στο παράρτημα Β παρατίθενται όλοι οι αριθμητικοί συντελεστές των εξισώσεων, που αρχικά παρατέθηκαν - για λόγους χώρου και συντομίας - με προσέγγιση μόνο δύο δεκαδικών ψηφίων. Τέλος, το παράρτημα Γ απεικονίζει ενδεικτικά στιγμιότυπα οθόνης (screenshots) των αποτελεσμάτων του λογισμικού HL που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των συμβολικών εκφράσεων.

Αποτελέσματα όπως αυτά της παρούσας μελέτης θεωρούμε ότι μπορεί να φανούν χρήσιμα κατά τη σχεδίαση συστημάτων όπου η διάχυση ρευστών παίζει πρωτεύοντα ρόλο και σε κρίσιμους τομείς και διαδικασίες όπου τα νανοκανάλια διαφόρων διατομών χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ροής ρευστών. Ο πρωταρχικός στόχος της εργασίας, δηλαδή η πρόβλεψη των συντελεστών διάχυσης μέσω εξισώσεων, θα μπορούσε να συνδυαστεί με τη μελέτη της αναλογίας διάχυσης $\frac{\text{συντελεστής διάχυσης νανο-αγωγού}}{\text{συντελεστής διάχυσης bulk}}$, που δείχνει την επίδραση του νανο-περιορισμού στη διάχυση σε σχέση με τα bulk ρευστά. Προς αυτή την κατεύθυνση έχει γίνει ήδη ανάλογη προσπάθεια από τους Leverant et al.(2023)[2]. Εκεί φαίνεται ακόμη περισσότερο η επίδραση του ύψους H των νανο-αγωγών, με αναμενόμενο το γεγονός ότι οι μικρότεροι πόροι θα οδηγούν σε χαμηλότερες αναλογίες διάχυσης. Σε σχέση με το ελεύθερο ρευστό, οι ιδιότητες μεταφοράς διαφέρουν σημαντικά όταν το μέγεθος (ύψος) του νανοαγωγού μειωθεί κάτω από ένα όριο[3], λόγω της αλληλεπίδρασης των μορίων με τα τοιχώματα του αγωγού. Σε αντιδιαστολή με έναν στενό αγωγό, η αλληλεπίδραση εξασθενεί για μεγάλο πλάτος καναλιού, αφού τα περισσότερα άτομα βρίσκονται μακριά από τα τοιχώματα. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε συμπεριφορά παρόμοια με το αντίστοιχο bulk ρευστό. Παράλληλα, τα αποτελέσματα επηρεάζονται και από τα σωματίδια που απαρτίζουν τα τοιχώματα, λόγω των διαφορετικών ειδών αλληλεπίδρασης ατόμων ρευστού και ατόμων τοιχώματος. Καθοριστικό ρόλο, τέλος, διαδραματίζει το μέγεθος των σωματιδίων, αφού μικρά μόρια όπως το αιθάνιο (ethane) είναι λογικό να διαχέονται ευκολότερα από μεγαλύτερα αλκάνια.

Αν μη τι άλλο, η εργασία που παρουσιάστηκε καταδεικνύει τη δυνατότητα κατασκευής μιας γενικής εξίσωσης για πρόβλεψη του συντελεστή διάχυσης και για τα 10 ρευστά, που να μπορεί να επεκταθεί και να εφαρμοστεί σε ακόμη περισσότερα, αφού οι συμβολικές εκφράσεις έχουν περισσότερες ομοιότητες παρά διαφορές. Τελικά, η όλη διαδικασία είναι ανοικτή σε περαιτέρω έρευνα και πιο λεπτομερειακή μελέτη των παραμέτρων που καθορίζουν τη συμπεριφορά παρόμοιων διατάξεων.

Παράρτημα Α΄

Στατιστικά μέτρα εκφράσεων SR

Εξίσωση	R^2	MSE	$RMSE$	MAE	AAD	Εξίσωση	R^2	MSE	$RMSE$	MAE	AAD
E_1	0.995	0.158	0.398	0.316	4.872	E_{31}	0.998	1.335	1.155	0.864	15.970
E_2	0.987	0.426	0.653	0.514	4.875	E_{32}	0.958	23.388	4.836	3.208	12.969
E_3	0.996	0.143	0.378	0.290	5.001	E_{33}	0.997	2.018	1.420	1.113	18.866
E_4	0.993	0.221	0.470	0.342	4.986	E_{34}	0.997	2.201	1.483	1.158	18.783
E_5	0.991	0.294	0.543	0.402	4.830	E_{35}	0.994	4.555	2.134	1.622	17.672
E_6	0.988	0.374	0.612	0.465	4.801	E_{36}	0.988	7.618	2.760	1.866	16.985
E_7	0.990	0.301	0.549	0.408	4.753	E_{37}	0.987	8.077	2.842	2.029	17.483
E_8	0.988	0.383	0.619	0.448	4.774	E_{38}	0.987	8.460	2.909	1.982	16.821
E_9	0.994	0.039	0.198	0.139	2.059	E_{39}	0.992	5.738	2.395	1.818	18.005
E_{10}	0.989	0.069	0.263	0.190	2.103	E_{40}	0.991	6.028	2.455	1.852	17.862
E_{11}	0.990	0.062	0.248	0.206	2.062	E_{41}	0.990	6.938	2.634	2.027	18.472
E_{12}	0.985	0.085	0.291	0.211	1.943	E_{42}	0.993	0.100	0.316	0.235	2.928
E_{13}	0.983	0.096	0.310	0.240	1.920	E_{43}	0.995	0.077	0.277	0.221	2.903
E_{14}	0.984	0.087	0.295	0.210	1.944	E_{44}	0.994	0.082	0.286	0.242	2.826
E_{15}	0.933	0.432	0.657	0.511	2.030	E_{45}	0.975	0.418	0.646	0.488	3.064
E_{16}	0.923	0.495	0.703	0.535	2.012	E_{46}	0.975	0.428	0.654	0.490	3.072
E_{17}	0.909	0.586	0.765	0.593	1.960	E_{47}	0.968	0.550	0.742	0.526	2.950
E_{18}	0.930	0.449	0.670	0.518	2.091	E_{48}	0.965	0.598	0.773	0.644	3.044
E_{19}	0.923	0.494	0.703	0.551	2.116	E_{49}	0.963	0.633	0.795	0.657	3.032
E_{20}	0.911	0.576	0.759	0.594	2.128	E_{50}	0.946	0.917	0.958	0.759	2.971
E_{21}	0.985	5.916	2.432	1.995	16.757	E_{51}	0.945	1.191	1.091	0.824	3.727
E_{22}	0.999	0.566	0.752	0.376	16.008	E_{52}	0.940	1.301	1.140	0.866	3.715
E_{23}	0.988	4.932	2.221	1.920	14.623	E_{53}	0.948	1.131	1.064	0.798	3.634
E_{24}	0.986	5.773	2.403	1.924	15.501	E_{54}	0.991	0.142	0.377	0.308	3.055
E_{25}	0.986	6.032	2.456	1.980	16.545	E_{55}	0.996	0.065	0.255	0.207	3.158
E_{26}	0.983	7.030	2.651	1.955	15.131	E_{56}	0.992	0.135	0.368	0.285	3.205
E_{27}	0.976	9.738	3.121	2.419	16.251	E_{57}	0.979	0.413	0.643	0.517	3.425
E_{28}	0.985	5.849	2.418	1.774	15.378	E_{58}	0.976	0.454	0.674	0.64	3.514
E_{29}	0.978	8.641	2.940	2.183	16.536	E_{59}	0.977	0.434	0.659	0.517	3.401
E_{30}	0.994	3.272	1.809	1.327	16.476	E_{60}	0.955	0.861	0.928	0.761	3.325

Εξίσωση	R^2	MSE	$RMSE$	MAE	AAD	Εξίσωση	R^2	MSE	$RMSE$	MAE	AAD
E_{61}	0.954	0.891	0.944	0.772	3.348	E_{85}	0.962	2.966	1.722	1.187	6.551
E_{62}	0.957	0.835	0.914	0.736	3.394	E_{86}	0.962	2.999	1.732	1.150	6.496
E_{63}	0.945	1.240	1.114	0.895	3.676	E_{87}	0.995	0.644	0.803	0.493	7.910
E_{64}	0.953	1.056	1.028	0.838	3.697	E_{88}	0.938	8.143	2.854	0.778	8.564
E_{65}	0.957	0.964	0.982	0.792	3.757	E_{89}	0.980	2.577	1.605	0.632	8.216
E_{66}	0.979	0.577	0.760	0.416	3.600	E_{90}	0.992	1.866	1.366	0.807	11.376
E_{67}	0.980	0.550	0.742	0.492	3.587	E_{91}	0.985	3.560	1.887	1.415	11.052
E_{68}	0.994	0.153	0.391	0.277	3.916	E_{92}	0.971	5.663	2.380	1.777	10.082
E_{69}	0.980	0.748	0.865	0.640	5.034	E_{93}	0.958	8.224	2.868	2.333	9.490
E_{70}	0.977	0.868	0.932	0.644	5.005	E_{94}	0.976	5.402	2.324	1.777	10.820
E_{71}	0.977	0.866	0.930	0.646	5.000	E_{95}	0.934	14.966	3.869	2.122	11.806
E_{72}	0.922	2.992	1.730	1.313	5.194	E_{96}	0.999	0.063	0.251	0.199	5.047
E_{73}	0.900	3.840	1.960	1.444	5.288	E_{97}	0.994	0.335	0.579	0.484	4.772
E_{74}	0.886	4.379	2.093	1.610	5.166	E_{98}	0.998	0.105	0.324	0.245	5.005
E_{75}	0.970	1.102	1.050	0.838	4.894	E_{99}	0.995	0.399	0.632	0.449	6.586
E_{76}	0.968	1.176	1.085	0.856	4.895	E_{100}	0.994	0.504	0.710	0.521	6.709
E_{77}	0.967	1.221	1.105	0.893	4.891	E_{101}	0.993	0.629	0.793	0.521	6.480
E_{78}	0.989	0.621	0.788	0.438	6.306	E_{102}	0.993	0.579	0.761	0.654	6.765
E_{79}	0.989	0.654	0.809	0.555	6.008	E_{103}	0.993	0.569	0.754	0.626	6.824
E_{80}	0.984	0.935	0.967	0.498	6.081	E_{104}	0.993	0.596	0.772	0.640	6.708
E_{81}	0.986	0.888	0.942	0.740	6.426	E_{105}	0.981	1.651	1.285	1.065	6.538
E_{82}	0.988	0.804	0.897	0.716	6.386	E_{106}	0.981	1.640	1.281	1.035	6.520
E_{83}	0.966	2.192	1.480	1.061	6.354	E_{107}	0.981	1.641	1.281	1.034	6.518
E_{84}	0.963	2.395	1.548	1.138	6.424	—	—	—	—	—	—

Παράρτημα Β΄

Τιμές σταθερών προτεινόμενων εξισώσεων SR

B.1 Ammonia

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
E ₁	9.41764	4.067	—	—	—	—
E ₂	—	—	14.7938	7.6522	—	—
E ₃	0.0253557	9.24797	5.5693	—	—	—
E ₄	—	—	—	9.63716	0.0521305	6.2582
E ₅	0.0357974	8.72125	5.9148	—	—	—
E ₆	—	—	—	9.25212	0.0756391	6.9036
E ₇	0.0307024	8.6682	5.3869	—	—	—
E ₈	—	—	—	9.2157	0.0626226	6.329

B.2 Carbon Disulfide

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
E ₉	7.67944	4.3645	—	—	—	—	—	—	—	—
E ₁₀	—	—	5.41153	2.4924	—	—	—	—	—	—
E ₁₁	—	—	—	—	11.33	7.1826	—	—	—	—
E ₁₂	0.0281149	6.87866	4.3094	—	—	—	—	—	—	—
E ₁₃	—	—	—	0.0349197	10.5246	7.4076	—	—	—	—
E ₁₄	—	—	—	—	—	—	0.0243644	4.46328	2.34667	3.3737
E ₁₅	0.0557944	8.83628	13.6385	19.932	—	—	—	—	—	—
E ₁₆	—	—	—	—	0.0444567	10.7448	8.6001	—	—	—
E ₁₇	—	—	—	—	—	—	—	0.0503076	6.19045	4.7145
E ₁₈	0.0357312	11.5443	9.3189	—	—	—	—	—	—	—
E ₁₉	—	—	—	0.0298933	7.5115	5.9197	—	—	—	—
E ₂₀	—	—	—	—	—	—	0.0251542	5.06783	3.6515	—

B.3 Ethane

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
<i>E</i> ₂₁	31.4628	23.706	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₂₂	—	—	7.08627	42.4324	47.806	—	—
<i>E</i> ₂₃	—	—	—	—	—	11.56	1.9767
<i>E</i> ₂₄	0.0735687	64.8444	69.443	—	—	—	—
<i>E</i> ₂₅	—	—	—	0.139879	29.9196	25.501	—
<i>E</i> ₂₆	0.131694	60.3212	65.624	—	—	—	—
<i>E</i> ₂₇	—	—	—	0.17801	28.9977	26.583	—
<i>E</i> ₂₈	0.131644	61.4172	67.155	—	—	—	—
<i>E</i> ₂₉	—	—	—	0.133694	29.9608	26.499	—

B.4 n-Hexane

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
<i>E</i> ₃₀	32.0671	20.094	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₃₁	—	—	38.2393	31.429	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₃₂	—	—	—	—	8.70477	1.3148	—	—	—	—
<i>E</i> ₃₃	0.178097	40.9832	38.3	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₃₄	—	—	—	30.8349	0.015782	1.8131	39.27	—	—	—
<i>E</i> ₃₅	—	—	—	—	—	—	—	0.17982	49.4661	54.526
<i>E</i> ₃₆	0.252761	35.9709	34.714	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₃₇	—	—	—	0.248127	30.2159	24.364	—	—	—	—
<i>E</i> ₃₈	—	—	—	—	—	—	21.3741	0.041439	2.9315	35.777
<i>E</i> ₃₉	0.259492	38.2136	37.863	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₄₀	—	—	—	20.7125	0.046169	3.543	38.951	—	—	—
<i>E</i> ₄₁	—	—	—	—	—	—	—	0.282759	31.7583	26.996

B.5 n-Heptane

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
<i>E</i> ₄₂	19.38	17.452	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₄₃	—	—	18.0755	14.938	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₄₄	—	—	—	—	10.9064	8.6353	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₄₅	10.2412	0.03604	3.6638	19.459	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₄₆	—	—	—	—	13.7871	0.053319	3.6618	22.661	—	—	—
<i>E</i> ₄₇	—	—	—	—	—	—	—	0.0741139	9.77878	7.6506	—
<i>E</i> ₄₈	13.9742	0.063752	3.1486	23.02	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₄₉	—	—	—	—	10.6684	0.042093	3.1491	19.939	—	—	—
<i>E</i> ₅₀	—	—	—	—	—	—	—	—	0.118748	15.3345	13.148
<i>E</i> ₅₁	1.30646	20.4003	26.362	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₅₂	—	—	—	25.0433	0.022051	0.93916	29.834	—	—	—	—
<i>E</i> ₅₃	—	—	—	—	—	—	—	1.53811	22.4977	32.589	—

B.6 n-Octane

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
<i>E</i> ₅₄	9.394	1.6674	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₅₅	—	—	9.97408	5.5026	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₅₆	—	—	—	—	15.629	8.9917	—	—	—
<i>E</i> ₅₇	0.128114	11.1159	15.191	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₅₈	—	—	—	0.0918085	9.93954	8.0384	—	—	—
<i>E</i> ₅₉	—	—	—	—	—	—	0.165141	10.2916	13.562
<i>E</i> ₆₀	0.14501	10.3385	15.124	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₆₁	—	—	—	0.10356	9.21864	8.4764	—	—	—
<i>E</i> ₆₂	—	—	—	—	—	—	0.133637	15.0843	12.608
<i>E</i> ₆₃	0.118826	10.0257	9.9995	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₆₄	—	—	—	0.158539	11.5613	17.711	—	—	—
<i>E</i> ₆₅	—	—	—	—	—	—	0.201255	22.8962	30.772

B.7 n-Nonane

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
<i>E</i> ₆₆	15.2938	11.846	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₆₇	—	—	13.6672	7.5463	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₆₈	—	—	—	—	9.39949	5.0158	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₆₉	0.191894	14.817	18.9671	31.024	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₇₀	—	—	—	—	4.80503	0.401824	20.879	27.542	—	—	—
<i>E</i> ₇₁	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19049	22.0214	27.499
<i>E</i> ₇₂	5.80427	0.211601	1.9634	13.521	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₇₃	—	—	—	—	0.307956	8.60398	13.551	—	—	—	—
<i>E</i> ₇₄	—	—	—	—	—	—	—	0.255558	7.93852	9.2821	—
<i>E</i> ₇₅	0.206981	21.1397	27.756	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₇₆	—	—	—	0.185755	22.0643	29.251	—	—	—	—	—
<i>E</i> ₇₇	—	—	—	—	—	—	0.167392	18.3608	20.337	—	—

B.8 n-Decane

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
<i>E</i> ₇₈	14.8808	9.4677	—	—	—	—
<i>E</i> ₇₉	—	—	9.11176	4.8611	—	—
<i>E</i> ₈₀	—	—	—	—	10.4983	2.9124
<i>E</i> ₈₁	0.172257	15.5628	13.552	—	—	—
<i>E</i> ₈₂	—	—	—	0.178725	25.8635	30.393
<i>E</i> ₈₃	0.205477	24.9681	30.617	—	—	—
<i>E</i> ₈₄	—	—	—	0.204858	15.281	15.008
<i>E</i> ₈₅	0.169726	9.14469	9.4839	—	—	—
<i>E</i> ₈₆	—	—	—	0.168029	12.6942	16.579

B.9 Cyclohexane

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
E_{87}	13.6121	12.937	—	—	—	—	—
E_{88}	—	—	9.818	7.5569	—	—	—
E_{89}	—	—	—	—	21.1136	5.82375	22.425
E_{90}	0.188674	13.7803	16.512	—	—	—	—
E_{91}	—	—	—	0.157087	7.95233	6.376	—
E_{92}	0.319184	11.1851	15.608	—	—	—	—
E_{93}	—	—	—	0.306892	5.66393	5.503	—
E_{94}	0.335075	12.0556	16.738	—	—	—	—
E_{95}	—	—	—	0.127503	8.74418	8.625	—

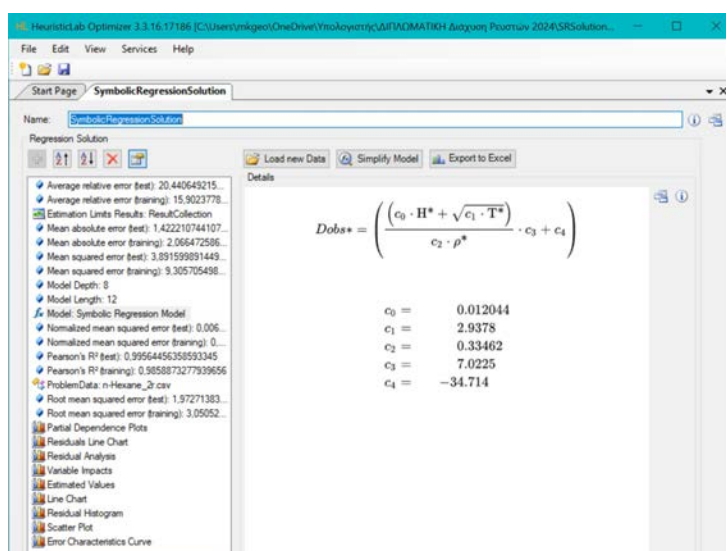
B.10 Toluene

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
E_{96}	11.2279	5.64178	13.688	—	—	—	—	—	—	—
E_{97}	—	—	—	8.61922	4.5796	—	—	—	—	—
E_{98}	—	—	—	—	—	13.8119	9.1064	—	—	—
E_{99}	0.121602	28.9109	31.776	—	—	—	—	—	—	—
E_{100}	—	—	—	0.130527	14.8705	13.17	—	—	—	—
E_{101}	—	—	—	—	—	—	0.0927086	8.83566	6.7886	—
E_{102}	0.139638	14.9283	14.443	—	—	—	—	—	—	—
E_{103}	—	—	—	0.124798	21.9437	5.62419	29.024	—	—	—
E_{104}	—	—	—	—	—	—	—	0.125047	29.4051	33.506
E_{105}	0.177252	14.0692	14.184	—	—	—	—	—	—	—
E_{106}	—	—	—	0.153226	26.951	0.223888	31.188	—	—	—
E_{107}	—	—	—	—	—	—	—	0.152996	27.4827	31.671

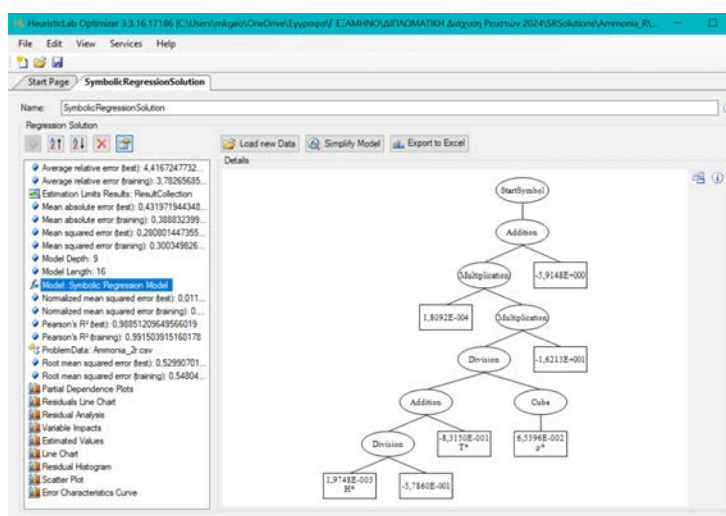
Παράρτημα Γ'

Στιγμιότυπα οθόνης HeuristicLab

Στιγμιότυπο από το λογισμικό *HeuristicLab* για το μόριο του εξανίου (slit pore).



Στιγμιότυπο από το λογισμικό *HeuristicLab* για το μόριο της αμμωνίας (cylindrical pore).



Βιβλιογραφία

- [1] Chengzhen Sun, Runfeng Zhou, Zhixiang Zhao, and Bofeng Bai. «Nanoconfined Fluids: What Can We Expect from Them?» en. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.12 (June 2020), pp. 4678–4692. ISSN: 1948-7185, 1948-7185. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.0c00591](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00591).
- [2] Calen J. Leverant, Jeffery A. Greathouse, Jacob A. Harvey, and Todd M. Alam. «Machine Learning Predictions of Simulated Self-Diffusion Coefficients for Bulk and Confined Pure Liquids». In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 19.11 (June 13, 2023). Publisher: American Chemical Society, pp. 3054–3062. ISSN: 1549-9618. DOI: [10.1021/acs.jctc.2c01040](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.2c01040).
- [3] F. Sofos, T. Karakasidis, and A. Liakopoulos. «Transport properties of liquid argon in krypton nanochannels: Anisotropy and non-homogeneity introduced by the solid walls». en. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52.3-4 (Jan. 2009), pp. 735–743. ISSN: 00179310. DOI: [10.1016/j.jheatmasstransfer.2008.07.022](https://doi.org/10.1016/j.jheatmasstransfer.2008.07.022).
- [4] R.J. Speedy, F.X. Prielmeier, T. Vardag, E.W. Lang, and H.-D. Lüdemann. «Diffusion in simple fluids». en. In: *Molecular Physics* 66.3 (Feb. 1989), pp. 577–590. ISSN: 0026-8976, 1362-3028. DOI: [10.1080/00268978900100341](https://doi.org/10.1080/00268978900100341).
- [5] Yu Zhu, Xiaohua Lu, Jian Zhou, Yanru Wang, and Jun Shi. «Prediction of diffusion coefficients for gas, liquid and supercritical fluid: application to pure real fluids and infinite dilute binary solutions based on the simulation of Lennard–Jones fluid». en. In: *Fluid Phase Equilibria* 194-197 (Mar. 2002), pp. 1141–1159. ISSN: 03783812. DOI: [10.1016/S0378-3812\(01\)00669-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00669-0).
- [6] Calen J. Leverant, Jacob A. Harvey, Todd M. Alam, and Jeffery A. Greathouse. «Machine Learning Self-Diffusion Prediction for Lennard-Jones Fluids in Pores». en. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125.46 (Nov. 2021), pp. 25898–25906. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c08297](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08297).
- [7] Dimitrios Angelis, Filippas Sofos, and Theodoros E. Karakasidis. «Artificial Intelligence in Physical Sciences: Symbolic Regression Trends and Perspectives». en. In: *Archives of Computational Methods in Engineering* 30.6 (July 2023), pp. 3845–3865. ISSN: 1134-3060, 1886-1784. DOI: [10.1007/s11831-023-09922-z](https://doi.org/10.1007/s11831-023-09922-z).
- [8] Ryszard Klempous, Jan Nikodem, Witold Jacak, and Zenon Chaczko, eds. *Advanced Methods and Applications in Computational Intelligence*. en. Vol. 6. Topics in Intelligent Engineering and Informatics. Heidelberg: Springer International Publishing, 2014, pp. 197–261. ISBN: 978-3-319-01435-7 978-3-319-01436-4. DOI: [10.1007/978-3-319-01436-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-01436-4).
- [9] A.E. Giannakopoulos, F. Sofos, T.E. Karakasidis, and A. Liakopoulos. «Unified description of size effects of transport properties of liquids flowing in

- nanochannels». In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55.19 (Sept. 2012), pp. 5087–5092. ISSN: 00179310. DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.05.008](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.05.008).
- [10] Filippou Sofos and Theodoros E. Karakasidis. «Machine Learning Techniques for Fluid Flows at the Nanoscale». In: *Fluids* 6.3 (Mar. 1, 2021), p. 96. ISSN: 2311-5521. DOI: [10.3390/fluids6030096](https://doi.org/10.3390/fluids6030096).
- [11] George Karniadakis, Ali Beskok, and Narayan Aluru. *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*. Vol. 29. Springer Science & Business Media, 2006.
- [12] Dimitrios Angelis, Filippou Sofos, Konstantinos Papastamatiou, and Theodoros E. Karakasidis. «Fluid Properties Extraction in Confined Nanochannels with Molecular Dynamics and Symbolic Regression Methods». In: *Micromachines* 14.7 (July 19, 2023), p. 1446. ISSN: 2072-666X. DOI: [10.3390/mi14071446](https://doi.org/10.3390/mi14071446).
- [13] Filippou Sofos, Avraam Charakopoulos, Konstantinos Papastamatiou, and Theodoros E. Karakasidis. «A combined clustering/symbolic regression framework for fluid property prediction». In: *Physics of Fluids* 34.6 (June 1, 2022), p. 062004. ISSN: 1070-6631, 1089-7666. DOI: [10.1063/5.0096669](https://doi.org/10.1063/5.0096669).
- [14] Konstantinos Papastamatiou, Filippou Sofos, and Theodoros E. Karakasidis. «Machine learning symbolic equations for diffusion with physics-based descriptions». In: *AIP Advances* 12.2 (Feb. 1, 2022), p. 025004. ISSN: 2158-3226. DOI: [10.1063/5.0082147](https://doi.org/10.1063/5.0082147).
- [15] Konstantinos Papastamatiou, Filippou Sofos, and Theodoros E. Karakasidis. «Calculating material properties with purely data-driven methods: From clusters to symbolic expressions». In: *Proceedings of the 12th Hellenic Conference on Artificial Intelligence*. SETN 2022: 12th Hellenic Conference on Artificial Intelligence. Corfu Greece: ACM, Sept. 7, 2022, pp. 1–9. ISBN: 978-1-4503-9597-7. DOI: [10.1145/3549737.3549802](https://doi.org/10.1145/3549737.3549802).
- [16] F. Sofos, C. Dritselis, S. Misdanitis, T. Karakasidis, and D. Valougeorgis. «Computation of flow rates in rarefied gas flow through circular tubes via machine learning techniques». In: *Microfluidics and Nanofluidics* 27.12 (Dec. 2023), p. 85. ISSN: 1613-4982, 1613-4990. DOI: [10.1007/s10404-023-02689-6](https://doi.org/10.1007/s10404-023-02689-6).