

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

مرکز مشهد

رساله

برای دریافت مدرک دکتری تخصصی (Ph.D.)

رشته شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان رساله:

- ۱- تعیین خواص حجمی و ترموفیزیکی پلیمرها و سیستم‌های کوانتومی با استفاده از معادله حالت تائو- میسون تصحیح شده.
- ۲- ارائه معادله حالت جدید جهت سیستم‌های جمع‌پذیر و پلیمرها.

معصومه کیانی برازجانی

اساتید راهنما:

دکتر رضا بهجت منش اردکانی

دکتر محمد مهدی پاپری

اسفند ماه ۹۰

اینجانب معصومه کیانی برازجانی دانشجوی ورودی سال ۸۶ مقطع دکتری تخصصی رشته شیمی گواهی می‌نمایم چنانچه در رساله خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته‌ام با نقل قول مستقیم یا غیرمستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده‌ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می‌دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

معصومه کیانی برازجانی

اینجانب معصومه کیانی برازجانی دانشجوی ورودی سال ۸۶ مقطع دکتری تخصصی رشته شیمی گواهی می‌نمایم چنانچه براساس مطالب رساله خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب، و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب، و ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

معصومه کیانی برازجانی

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این رساله متعلق به دانشگاه پیام نور می‌باشد.

اسفند ماه ۹۰

تقدیم:

به پدر و مادرم، که دریای بی‌کران فداکاری و عشق‌اند. آن دو فرشته‌ای که از خواسته‌هایشان گذشتند، سختی‌ها را به جان خریدند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده‌ام برسم.

به همسرم، اسطوره زندگی‌م، پناه خستگی‌م و امید بودنم. تقدیمی به معنای زیباترین لحظات آرامش‌م.

به خواهرم، که وجودش امیدبخش و صفایش مایه آرامش من است.

به برادرانم، که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بودند و تکیه‌گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودشان مایه دلگرمی من است.

تقدیر و تشکر:

اعتراف می‌کنم که نه زبان شکر تو را دارم و نه توان تشکر از بندگان تو، و اما بر حسب وظیفه از کلیه اساتید ارجمندم در طول سالهای به یاد ماندنی شاگردیشان تشکر می‌نمایم.

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر پاپری به خاطر سعی صدر و زحماتی که در فرایند پژوهش و راهنمایی و هدایت این پایان‌نامه تقبل نمودند، کمال تشکر را دارم.

از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر بهجت منش اردکانی برای راهنمایی و هدایت این پایان‌نامه و حمایت‌های بیدریغشان صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از اساتید بزرگوار آقایان دکتر میرشکرایبی، دکتر افتاده، دکتر معینی، دکتر مقدسی و خانم دکتر اسحاقی که در این دوران تحصیل و در این تحقیق مشوق اینجانب بوده و همواره از یاری آنان بهره‌مند گردیده‌ام، خاضعانه سپاسگزارم.

از مدیران و مسئولان دانشگاه پیام نور و دانشگاه صنعتی شیراز که همکاری‌های صمیمانه آنان را هیچگاه فراموش نخواهم کرد، تشکر می‌کنم.

و در پایان از پدر، مادر، همسر، خواهر و برادران عزیزم و همه فرشتگانی که بالهای محبت خود را گسترانیدند و با تحمل دشواری‌ها، سبب شدند تا در کمال آسودگی خیال و فراغت بال، شوق آموختن در من زنده بماند صمیمانه سپاسگزارم و این نیست جز جلوه‌ای از لطف و رحمت پروردگاری که از ادای شکر حتی یک نعمت او ناتوانم.

چکیده:

سه هدف در این پایان نامه وجود دارد:

نخست، یک معادله حالت بر اساس مکانیک آماری که توسط تائو و میسون پیشنهاد شد برای سیالات سبک شامل هلیوم، نئون، هیدروژن، و متان بکار برده شد. ضریب دوم و ویريال از طریق بهترین پتانسیل‌های جفتی بین ملکولی برای چهار سیال مذکور بدست آمد و جمله تصحیح کوانتومی بر روی ضریب دوم و ویريال کلاسیکی اعمال شد. ضرایب دوم و ویريال محاسبه شده به همراه معادله حالت تائو- میسون برای پیش‌بینی دانسیته چهار سیستم در دو ناحیه زیر بحرانی و فوق بحرانی بکار برده شدند. توافق با مقادیر تجربی برای چهار سیستم بسیار زیاد می‌باشد.

دوم اینکه، یک روش ساده برای محاسبه فراسنجه‌های معادله حالت تائو- میسون ارائه شد. خصوصیات حجمی مذاب‌های پلیمری با استفاده از دو فراسنجه مقیاس یعنی کشش سطحی، γ_f و دانسیته مایع در دمای انجماد، ρ_f در ناحیه‌ی چگال سیال پیش‌بینی شد. دانسیته‌های محاسبه شده برای این پلیمرها در توافق خوبی با مقادیر تجربی و مقادیر حاصل از معادله حالت چرخنده‌ی زنجیری پلیمری (PCOR) می‌باشد. سرانجام معادله حالت TM تصحیح شده با معادله حالت ISM مقایسه گردید.

همچنین در این پایان‌نامه روشی برای پیش‌بینی دو ثابت در معادله حالت TM براساس نقطه گذار شیشه برای سیالات چگال پلیمری ارائه گردید. در اینجا سه کمیت وابسته به دما برای معادله حالت از اصل حالات متناظر با دو فراسنجه کشش سطحی، γ_g و دانسیته مولی، ρ_g و هر دو در دمای انتقال شیشه بدست می‌آید. حجم‌های محاسبه شده برای تعدادی از پلیمرها در توافق خوبی با مقادیر تجربی هستند. روابط بدست آمده در این تحقیق با روابطی که در مقالات دیگر آمده بود نیز مورد مقایسه قرار گرفت. سپس روشی مشابه با آنچه که شرح داده شد برای پیش‌بینی ثابت‌ها در معادله حالت ISM نیز بکار برده شد.

سوم اینکه، یک معادله حالت مناسب برای سیالات تجمع‌پذیر ارائه شد. این معادله ترکیب ساده‌ای از یک معادله حالت مکعبی (نصری فر- مشفقیان) که به عنوان بخش فیزیکی و یک قسمت تجمع‌پذیر که محصول بکار بردن نظریه اختلال می‌باشد، به وجود آمده است. دانسیته‌ی محاسبه شده از تعدادی سیالات تجمع‌پذیر در توافق خوبی با مقادیر تجربی و نتایج حاصل از معادله حالت CPA می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مکانیک آماری؛ معادله حالت؛ ضریب دوم و ویريال؛ اصل تطابق حالات؛ ترمودینامیک؛ خصوصیات حجمی؛ سیستم‌های کوانتومی؛ تصحیحات کوانتومی؛ مذاب‌های پلیمری؛ کشش سطحی؛ انتقال شیشه؛ سیالات تجمع پذیر

عنوان.....	صفحه
.....	۱

فصل اول: نظریه سیالات

.....	۱-۱ سیالات کوانتومی	۱۲
.....	۲-۱ سیالات پلیمری و تجمع‌پذیر	۱۲
.....	۱-۲-۱ نظریه سلولی	۱۴
.....	۲-۲-۱ نظریه شبکه سیالی	۱۴
.....	۳-۲-۱ نظریه حفره	۱۶
.....	۴-۲-۱ نظریه واندرواس	۱۶
.....	۵-۲-۱ دیگر نظریه ها	۱۸
.....	۳-۱ نظریه‌های اختلال	۲۲
.....	۱-۳-۱ نظریه اختلال بارکر- هندرسون	۲۳
.....	۲-۳-۱ نظریه اختلال ویکس- چندلر- اندرسون (WCA)	۲۵
.....	۳-۳-۱ نظریه اختلال برای سیالات تجمع‌پذیر	۲۶
.....	۱-۳-۳-۱ نظریه اختلال ترمودینامیکی (TPT)	۲۶
.....	۴-۳-۱ اهمیت و ضرورت بررسی سیستم‌های تجمعی	۲۷
.....	۴-۱ نظریه سانگ- میسون	۳۰
.....	۵-۱ نظریه حالت‌های متناظر	۳۳

فصل دوم: معادله حالت

.....	۱-۲ مقدمه	۳۵
.....	۲-۲ معادلات حالت برای ملکول‌های ساده	۳۸
.....	۱-۲-۲ معادله حالت‌های بر پایه واندروالس و معادله حالت‌های مکعبی	۳۸

۳۸۱-۱-۱-۲ معادله حالت واندروالس
۳۹۲-۱-۱-۲ اصلاحات بر روی جمله جاذبه
۴۵۳-۱-۱-۲ اصلاحات بر روی جمله دافعه
۴۸۲-۲-۲ معادله حالت‌های براساس نظریه اختلال
۴۹۱-۲-۲-۲ معادله حالت Song-Mason (SM)
۵۰۲-۲-۲-۲ معادله حالت ایهم- سانگ- میسون (ISM)
۵۱۳-۲-۲-۲ معادله حالت (TM)
۵۴۳-۲ ضریب دوم ویریا
۵۴۱-۳-۲ تصحیحات کوانتومی برای ضریب دوم ویریا
۵۵۲-۳-۲ روش‌های پیدا کردن ضریب دوم ویریا و دیگر فراسنجه‌های وابسته به دما
۵۶۱-۲-۳-۲ استفاده از پتانسیل‌های بین ملکولی
۵۷۲-۲-۳-۲ استفاده از قانون حالات متناظر
۵۷۱-۲-۲-۳-۲ استفاده از ثابت‌های بحرانی
۵۸۲-۲-۲-۳-۲ استفاده از دانسیته مایعات و گرمای تبخیر در نقطه انجماد
۵۹۳-۲-۲-۳-۲ استفاده از کشش سطحی و دانسیته مایع در نقطه انجماد
۵۹۴-۲-۲-۳-۲ استفاده از کشش سطحی و دانسیته مایعات در نقطه جوش
۶۰۵-۲-۲-۳-۲ استفاده از ثابت‌های نقطه جوش نرمال
۶۱۶-۲-۲-۳-۲ استفاده از اطلاعات سرعت صوت و گرمای تبخیر در نقطه جوش نرمال
۶۲۴-۲ معادلات حالت برای ملکول‌های زنجیری
۶۴۵-۲ معادلات حالت برای ملکول‌های تجمع‌پذیر
۶۴۱-۵-۲ معادله حالت SAFT
۶۷۲-۵-۲ معادله حالت CPA

- ۱-۳ محاسبه خواص PVT از سیالات کوانتومی با اعمال تصحیحات کوانتومی بر ضریب
دوم ویریا و با استفاده از معادله حالت TM ۷۲
- ۲-۳ پیش‌بینی خصوصیات حجمی از مذاب‌های پلیمری..... ۸۷
- ۱-۲-۳ تصحیحات روی معادله حالت تائو- میسون و به کار بردن آن روی پلیمرهای مذاب..... ۸۸
- ۲-۲-۳ ارائه روشی برای محاسبه خواص حجمی پلیمرهای مذاب با استفاده از داده‌های نقطه گذار شیشه
و معادله تصحیح شده TM..... ۹۹
- ۳-۲-۳ ارائه روشی برای محاسبه خواص حجمی پلیمرهای مذاب با استفاده از داده‌های نقطه گذار شیشه
و معادله حالت ISM..... ۱۲۱
- ۳-۳ محاسبه خواص حجمی از سیالات تجمع‌پذیر با ارائه معادله حالت جدید..... ۱۳۴

مقدمه

سیال کوانتومی سیالی است که خصوصیاتش با استفاده از اثرات کوانتومی قابل اندازه‌گیری است. اثرات کوانتومی در یک سیال در دماهای پایین بیشتر بروز می‌کند. سیالات کوانتومی طی سالهای زیادی به صورت تجربی مورد مطالعه قرار داشته‌اند و در حال حاضر در فیزیک برودتی (مطالعه‌ی پدیده‌ها در دمای پایین) بسیار مورد توجه قرار دارند. کاربردهای این دسته از مواد در علوم مهندسی بسیار گسترده و دامنه‌دار می‌باشد. به عنوان مثال، هلیوم به عنوان خنک کننده برای آهنرباهای ابررسانا و آشکارسازهای مادون قرمز استفاده می‌شود. هلیوم مایع دارای یکی از پایین‌ترین جرم‌های اتمی نسبت به دیگر مواد است و نور به راحتی آن را در فشار کم تبدیل به گاز می‌کند بنابراین نه تنها بسیار فرار است بلکه تبدیلش به مایع سخت است. از آن به عنوان گاز بالارونده در بالون‌ها استفاده می‌شود. عمدتاً هیدروژن به عنوان سوخت برودتی (سوختی که نیاز به دمای پایین برای ذخیره‌سازی آن می‌باشد) در موشک استفاده می‌شود. از کاربردهای دیگر آن می‌توان به عنوان عامل خنک کننده در راکتور اتمی و حفاظ گاز در جوشکاری نام برد.

دانشیته مایع یک خصوصیت فیزیکی مورد نیاز در طراحی، اندازه‌گیری ظروف ذخیره ساز و محاسبات مربوط به اندازه‌گیری دانشیته می‌باشد. بنابراین در مواردی که اندازه‌گیری دانشیته به راحتی امکان‌پذیر نیست، معادله حالت نقش حیاتی در پیش‌بینی این خصوصیت خواهد داشت. از میان معادلات حالت پیشنهاد شده توسط محققان مختلف، تنها تعداد کمی از آنها بر اساس نظریه بنیادی است، اما اکثریت آنها نتیجه‌ای از پردازش ریاضی داده‌های تجربی می‌باشد.

در این رساله، در بخش اول، یک معادله حالت بر مبنای مکانیک آماری را به سیستم‌های کوانتومی از جمله هلیوم^۱، نئون^۲، متان^۳ و هیدروژن^۴ گسترش داده و به پیش‌بینی دانشیته این سیستم‌ها در مناطق

^۱ ${}^4\text{He}$

^۲ Ne

^۳ CH_4

^۴ H_2

زیربهرانی (مناطق زیر دما و فشار بحرانی) و فوق‌بحرانی پرداخته می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که هماهنگی خوبی بین مقادیر محاسبه شده و واقعی وجود دارد.

علوم ماکرومولکولی تا به حال تأثیر عمده‌ای بر روش زندگی مردم در سراسر جهان داشته است. پیدا کردن یک جنبه از زندگی ما که پلیمرها در آن نقشی نداشته باشند بسیار دشوار است.

مایعات پلیمری به طور گسترده‌ای برای مقاصد صنعتی و مسکونی استفاده می‌شود. مولکول‌های پلیمری دارای انواع ساختارهای مختلف مانند خطی، حلقه‌ای، ستاره‌ای، شاخه‌دار، زنجیری و شبکه‌ای سه‌بعدی می‌باشد. نخستین پلیمرهای مصنوعی حلقوی که ساخته شد عبارتند از: پلی‌دی‌متیل‌سایلوکسان‌ها^۱، که اولین بار در سال ۱۹۷۷ گزارش شد (داجسون^۲ و سملین^۳، ۱۹۷۷)، پلی‌استایرن^۴ یکی از پلاستیک‌هایی است که به وفور استفاده می‌شود، کاربردهایی در صنایع مختلف برای بسته بندی، لوازم خانگی، ساخت و ساز، خودرو، الکترونیک، مبلمان، اسباب بازی و غیره دارد. کاربردهای عمده از پلی‌اتیلن‌اکسید^۵ به منسوجات، لوازم آرایشی، عوامل کف‌زدا، واسطه‌های شیمیایی، جوهر و حلال رنگ، و غیره (آدین^۶، ۱۹۹۱؛ مارک^۷ و همکاران، ۱۹۸۶) مرتبط است. پلی‌پروپیلن‌اتکتیک با وزن مولکولی کم به عنوان یک جزء از چسب‌های گرم و در مهر و موم مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلی‌پروپیلن‌اتکتیک^۸ به عنوان یک محصول جانبی در طی تولید پلی‌پروپیلن‌ایزواتکتیک^۹ حاصل می‌شود (رسکونی^{۱۰} و همکاران، ۱۹۹۶). به تازگی، به طور مستقیم سنتز پلی‌پروپیلن‌اتکتیک و دیگر آمورف‌های پلی‌آلفا‌ولفینی^{۱۱} توسعه یافته‌اند (رسکونی و همکاران، ۱۹۹۶؛ ژانگ^{۱۲} و همکاران، ۱۹۸۵). انواعی از آنها با وزن مولکولی پایین در محصولات تجاری یافت می‌شوند. انواعی از آنها با وزن

¹ Dimethylsiloxanes (PDMS)

² Dodgson

³ Semlyen

⁴ Poly Styrene (PS)

⁵ Polyethylene Oxide (PEO)

⁶ Odian

⁷ Mark

⁸ Atactic Polypropylene

⁹ Isotactic Polypropylene

¹⁰ Resconi

¹¹ Poly α -olephins (APAO or APO)

¹² Zhongde

مولکولی بالا که به عنوان الاستومرها و به عنوان اجزاء ترکیبی برای اصلاح از پلی پروپیلن ایزواتکتیک (رسکونی و همکاران، ۱۹۹۶) شناخته شده‌اند. برخی از پلی کربنات‌ها^۱، در ساخت چتر هواپیماها، کلاه حباب برای فضاوردان، پنجره‌هایی مقاوم در برابر شکستن، و مقاوم در برابر گلوله، لامینیت برای بانک‌ها و خودروهای زرهی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین در فضاهای کامپیوتری که در آن خواص مکانیکی، الکتریکی و مقاومت در برابر آتش مورد نیاز است استفاده می‌شود. این امر همچنین در تجهیزات استریلیزه کردن با بخار مواد غذایی استفاده می‌شود. از خصوصیات برجسته پلی کربنات‌ها، هدایت الکتریکی خوب، پایداری خوب حرارتی و مقاومت به ضربه است. ویسکوزیته و چسبندگی بالای پلی وینیل متیل اتر^۲، آن را در پوشش‌های قابل کاربرد همچون اتصال دهنده‌گی و ایجاد چسبندگی در مواد برای شیشه، فلز، و پلاستیک، کاپلیمرهای مورد استفاده در داروسازی و تنظیم لنز در دستگاه‌های نوری (به عنوان موادی که در کپی کردن با گرما بکار می‌روند) مناسب می‌سازد. بدون تردید، امروزه پلیمرها به مهم‌ترین مواد پیشرفته، نه تنها به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، بلکه به دلیل هویت ساختاریشان، آنها را به مواد پر کاربردی تبدیل نموده است.

به انضمام فرایند تولید، پردازش و توسعه مواد پلیمری، ترمودینامیک سیستم‌های پلیمری نیز نقش کلیدی را ایفا می‌کند (کلینتجنس^۳ و لمسترا^۴، ۱۹۸۶). به طور کلی بیشتر پیشرفت‌ها در کیفیت مواد پلیمری نهایی از روی رفتار پیچیده فازی آنها مشخص می‌شود. به عنوان مثال خواص مکانیکی مخلوط‌های پلیمری، کاپلیمرها و کامپوزیت‌ها نسبتاً وابسته به روابط فازی و مورفولوژی می‌باشد (کلر^۵ و همکاران، ۱۹۹۵). در سال‌های اخیر، اندازه‌گیری، تصحیح و پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی پلیمرها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از این خصوصیات محاسبه داده‌های مربوط به

¹ Bisphenol-A PolyCarbonate (PC)

² Poly(Vinyl Methyl Ether) (PVME)

³ Kleintjens

⁴ Lemstra

⁵ Keller

منحنی‌های فشار-حجم-دما^۱ می‌باشد. این منحنی‌ها و روابط آنها برای مواد پلیمری از موضوعات بسیار مهم برای مهندسين و دانشمندان علم پلیمر بویژه از نقطه نظر طراحی فرایند می‌باشد. تعادلات فازی نقش مهمی در کاربرد و پردازش پلیمرها ایفا می‌کند (فیروزی و همکاران، ۱۹۹۸ و کشمیری زاده و همکاران، ۲۰۰۳). نیاز به معادله حالت‌هایی که به توصیف رفتار پلیمرها در محدوده‌ی وسیعی از دما و فشار پردازد نیز به همان اندازه مهم است. مطالعات متعددی به منظور توسعه معادلات دقیق حالت برای پلیمرهای مذاب انجام شده است (به عنوان مثال، بالاتر از نقطه ذوب برای پلیمرهای کریستالی^۲ و یا بالای انتقال شیشه‌ای^۳ برای پلیمرهای آمورف^۴). راجرز^۵ معادله حالت‌های مختلفی را برای مذاب‌های پلیمری مورد بررسی قرار داده است (راجرز، ۱۹۹۳). کاربرد یک معادله حالت زمانی برای یک سیستم قابل اعتماد است که داده‌های ورودی دقیقی در دسترس باشد. در عمل، داده‌های ورودی ممکن است برای یک سیستم در دسترس نباشند و یا اینکه اطلاعات دقیق برای برخی از سیستم‌ها قابل اندازه‌گیری نباشد. از این رو، نیاز به گسترش این روش با استفاده از روش‌های جایگزین مورد توجه می‌باشد. از لحاظ ظاهری زنجیر پلیمرهای آمورف به صورتی که در پلیمر کریستالی وجود دارد از نظم زیادی برخوردار نیست و به صورت پراکنده (حتی اگر آنها در حالت جامد باشند) قرار گرفته‌اند.

اساساً، ذوب یک حالت گذاری است که در پلیمرهای کریستالی رخ می‌دهد. ذوب زمانی اتفاقی می‌افتد که زنجیره‌های پلیمری از ساختارهای بلوری خود، خارج می‌شوند و تبدیل به یک مایع بی نظم می‌شوند. انتقال شیشه‌ای، انتقالی است که در پلیمرهای بی شکل (آمورف) اتفاق می‌افتد و دمایی است که در آن دما پلیمرهای آمورف تحت انتقال فاز مرتبه دوم قرار می‌گیرند و پلیمر از یک حالت سخت مانند (شیشه‌ای) به یک حالت لاستیک مانند تبدیل می‌شود. خصوصیت دمای انتقال شیشه، یک روش برای تشخیص یک ماده پلیمری می‌باشد. در دماهای کمتر از این دما پلیمر مانند یک شیشه

¹ Pressure-Volume-Temperature (PVT)

² Crystalline Polymers

³ Glass Transition (TG)

⁴ Amorphous Polymer

⁵ Rodgers

سفت و شکننده است و بالاتر از آن دما پلیمرها لاستیکی و نرم هست. فراسنجه‌ای که اهمیت خاصی در تولید پلیمر مصنوعی دارد، دمای انتقال شیشه است.

ارزش دقیق دمای شیشه‌ای با تجزیه و تحلیل وابستگی دمایی این خاصیت از مواد تعیین می‌شود. برای انجام این کار، برخی از دانشمندان از منحنی‌های گرمایی^۱ استفاده می‌کنند. با این حال، اکثریت قریب به اتفاق دانشمندان ترجیح می‌دهند از منحنی‌های گرمایی (مازرین^۲، ۲۰۰۷؛ موی نهن^۳ و همکاران، ۱۹۷۴) برای تجزیه و تحلیل استفاده کنند. بهترین راه برای اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای که در مقالات گزارش شده عبارتند از استفاده از تکنیک‌های کالریتری روبشی افتراقی^۴ و تجزیه حرارتی مکانیکی^۵. در روش اول تغییرات ظرفیت گرمایی نسبت به دما را با استفاده از یک نمودار مشخص می‌نمایند و زمانی که با افزایش دما یک تغییر در ظرفیت گرمایی بدون تغییر فاز صورت پذیرد، به طوری که تنها پلیمر از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی تبدیل شود، را به عنوان نقطه انتقال شیشه توصیف می‌کند. انتقال شیشه در تکنیک دوم بر اساس ضریب انبساط حرارتی^۶ پلیمر بکار می‌رود، زمانی که پلیمر از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی با تغییر انباشتگی در حجم آزاد مولکولی همراه است، به عبارتی در طی حرارت دادن، انبساط نمونه اندازه‌گیری می‌گردد و زمانی که یک تغییر ناگهانی در این فرایند رخ دهد را به عنوان نقطه انتقال شیشه معرفی می‌نمایند.

معادله حالت اساسی‌ترین معادله در فراهم آوردن مبنایی برای تعیین دقیق خواص ترموفیزیکی است. کاربرد معادله حالت به یک سیستم زمانی قابل اعتماد است که داده‌های ورودی دقیقی در دسترس باشند. در عمل، داده‌های ورودی ممکن است برای یک سیستم داده شده در دسترس نباشد و یا ممکن است اندازه‌گیری داده‌ها برای برخی از سیستم‌ها از دقت مناسبی برخوردار نباشد. معادله حالت مناسب‌ترین روش برای کاربردهای عملی می‌باشد در این صورت معادله حالت از یک مبنای نظری ساخته شده و تعدادی فراسنجه، به عنوان مقادیر قابل تنظیم که حاصل اندازه‌گیری‌های تجربی

¹ Cooling Curves

² Mazurin

³ Moynihan

⁴ Differential Scanning Calorimetry (DSC)

⁵ Thermo-Mechanical Analysis (TMA)

⁶ Coefficient of Thermal Expansion (CTE)

می‌باشد. با روش ارائه شده در این تحقیق، کاهش قابل ملاحظه مقدار داده‌های تجربی مورد نیاز برای محاسبه فراسنجه‌ها در معادله حالت و تلاش در حذف وابستگی مستقیم معادله حالت نسبت به انتخاب مدل پتانسیل بین مولکولی، با حداکثر دقت و صحت در حالی که سادگی و عمومیت نسبی معادله حالت حفظ گردد، بسیار مورد توجه است. یکی از معادله حالت‌هایی که در این راستا مورد توجه و استفاده قرار گرفته شد توسط تائو و میسون^۱ (تائو و میسون، ۱۹۹۴) بر اساس مکانیک آماری ارائه گردیده است. از این معادله حالت جهت محاسبه خواص حجمی و ترمودینامیکی مواد خالص و مخلوط استفاده شده است (پاپری و همکاران، ۲۰۱۱a و ۲۰۱۰؛ یوسفی و همکاران، ۲۰۰۹؛ کریمی و همکاران، ۲۰۱۱).

ضریب دوم ویریا، که مشخصه برهمکنش‌های دوتایی میان اتم‌ها و مولکول‌هاست، در معادله حالت‌های بر پایه مکانیک آماری نقش مهمی دارد. با دانستن ضریب دوم ویریا، پیش‌بینی کل سطح فشار-حجم-دما از سیالات قابل دسترس می‌باشد. بنابراین، با داشتن اطلاعاتی از انرژی پتانسیل بین مولکولی بین ترکیبات اتمی و مولکولی سیستم، پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیستم امکان پذیر می‌باشد. متأسفانه، هیچ انرژی بین مولکولی دقیق (به جز برای بعضی از گازهای ساده) بالاخص برای سیالات پلیمری وجود ندارد. از این رو، معقول و منطقی به نظر می‌رسد که به جستجوی روش‌هایی دیگر به منظور محاسبه ضریب دوم ویریا باشیم. البته، ضریب دوم ویریا تجربی منبع خوب دیگری برای استفاده در معادله حالت است، اما ضریب دوم ویریا تجربی برای اکثر سیستم‌ها در طیف گسترده‌ای از دما اندازه‌گیری نشده است. به طور کلی مفیدترین روش پیش‌بینی خواص حجمی سیالات، از جمله ضریب دوم ویریا، استفاده از اصل حالات متناظر^۲ می‌باشد. بنابراین در قسمت دوم از کار حاضر دو هدف دنبال می‌شود. اول، ضریب دوم ویریا با استفاده از دانسیته مولی و کشش سطحی، هر دو در نقطه گذار شیشه‌ای به عنوان دو ثابت دلخواه، پیشنهاد می‌شود. در مرحله دوم، اصلاح معادله حالت تائو-میسون، برای پیش‌بینی خواص حجمی از شش پلیمر که عبارتند از

¹ Tao & Mason

² Principle of corresponding states

پلی پروپیلن، پلی اتیلن اکساید، پلی دی متیل سایلواکسان، پلی استایرن، پلی وینیل اترمیل و پلی کربنات در حالت فشرده، در محدوده دمایی ۲۹۱/۲۵ تا ۶۰۳/۴ کلوین و فشارهای حداکثر تا ۲۰۲/۵ مگاپاسکال است. محاسبه دانسیته پلیمرها برای مجموعاً ۵۱۶ نقطه مورد مطالعه قرار گرفت، به طور متوسط انحراف مطلق^۱ بین چگالی محاسبه شده و داده‌های تجربی در حدود ۰/۴۴ درصد تخمین زده شد.

به منظور استفاده از یک مدل ترمودینامیکی به طور گسترده در صنایع شیمیایی، مدل مذکور باید قادر به پیش‌بینی خصوصیات ترمودینامیکی برای بسیاری از انواع مختلف مواد شیمیایی باشد. مواد شیمیایی مختلفی از جمله اسیدهای آلی، الکل‌ها، آمین‌ها، که دارای خواص قطبی و تجمع‌پذیری هستند، و همچنین دسته دیگری از مواد (مانند استرها، اترها، کتون‌ها) که تنها خاصیت قطبی بودن از خود نشان می‌دهند.

یکی از مهمترین اثراتی که تاکنون تلاش‌های زیادی برای مدل کردن آنها صورت گرفته است، پیوند هیدروژنی می‌باشد. بیشتر اثرات شیمیایی معمولی موجود در ترمودینامیک محلول‌ها در نتیجه پیوند هیدروژنی است. این نوع پیوند به عنوان یک مسأله مهم برای علم و تکنولوژی مطرح است که در طول زمان مورد توجه شدید شیمیدان‌ها، فیزیکدان‌ها، بیولوژیکی‌ها و مهندسان قرار گرفته است. مکانیک مولکولی و کوانتومی از یک سو و اسپکتروسکوپی از سوی دیگر به طور وسیعی برای مدل کردن و اندازه‌گیری نیروهای برهمکنش پیوند هیدروژنی استفاده شده‌اند. برهمکنش‌های هیدروژنی نسبت به برهمکنش‌های معمولی و اندروالس قویتر بوده و زمان ماندگاری بیشتری دارند که در ابتدا به عنوان برهمکنش‌های شیمیایی شناخته می‌شدند و بعدها به عنوان تشکیل کمپلکس‌های تجمعی (دایمر، تریمر و ...) یا تجمع معرفی شدند.

توانایی مولکول‌ها برای تجمع، اساساً توسط قطبیت کنترل می‌شود. این نوع پیوند وقتی که یک گروه غنی از الکترون، برای مثال اکسیژن انتهایی یک الکل، با گروه فاقد الکترون، مانند هیدروژن در مولکول آب، واکنش می‌دهد، ایجاد می‌گردد. نتیجه مهم این رویداد این است که یک جزء خالص به طور واقعی، مخلوطی از گونه‌های تجمعی است. بعلاوه تعداد واقعی مول‌های تمام گونه‌های حاضر

¹ Average Absolute Deviation (AAD)

در چنین مخلوطی کمتر از مقداری است که در غیاب پیوند هیدروژنی وجود دارد. در این گونه سیستم‌ها، غیرایده‌الی هم ناشی از برهمکنش‌های واندروالس و هم ناشی از تجمع شیمیایی می‌باشد. بنابراین برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی چنین سیستم‌هایی باید معادلات تعادل فازی و شیمیایی نوشته شود.

رفتار فازی و حجمی مواد تجمعی در نتیجه برهمکنش‌های قوی بین مولکول‌ها (کری^۱ و کورناوسکی^۲، ۱۹۹۸؛ برک^۳ و همکاران، ۱۹۹۳) پیچیده است. این رفتار به سرعت با نوسانات دما و فشار تغییر می‌کند. وابستگی دمایی قوی خواص مواد تجمعی نشانه‌ای از تشکیل پیوند شیمیایی به علاوه برهمکنش‌های پراکندگی بین مولکول‌ها است (أتاکی^۴، ۲۰۰۳). رفتارهای حجمی و فازی سیالات تجمعی توسط سایز و مشخصات تراکم‌های تشکیل شده توسط پیوندهای شیمیایی میان مولکول‌ها اثر می‌پذیرد و به میزان زیادی با سیالات غیر تجمعی تفاوت دارد (چاپلین^۵، ۱۹۹۹). بنابراین سیالات تجمعی می‌توانند به عنوان مخلوطی از مولکول‌های منفرد و متراکم در نظر گرفته شوند. بررسی سیالات تجمعی به عنوان یک مقوله جداگانه و ارائه معادلات حالت خاص آنها از اهمیت بالایی در صنایع مرتبط برخوردار می‌باشد. به طور مثال متانول احتمالاً مهم‌ترین مهارکننده هیدرات‌های گاز در صنایع نفت و گاز می‌باشد. این ماده هیدرات‌های گاز را سرکوب می‌سازد اما اغلب در میزان تزریق آن ابهاماتی وجود دارد. دو دلیل مهم برای بهینه‌سازی مقدار متانول مورد استفاده برای مهار هیدرات‌های گازی (و نگه داشتن آن به حداقل) وجود دارد. نخست، هزینه فراهم‌آوری و تولید این ماده شیمیایی، به خصوص بر روی سکوه‌های نفتی دریایی، و دیگری سمیت متانول می‌باشد. میزان تزریق به طور مستقیم به تعادل فاز مخلوط حاوی نفت، آب و متانول مرتبط است. علاوه بر این، کاهش مهارکننده هیدرات در فاز گاز یا میعانات باید با دقت شناخته شده باشد.

¹ Carey

² Korenowski

³ Burke

⁴ Ohtaki

⁵ Chaplin

مثال دیگر از کاربرد چنین معادلاتی در تعیین رسوب آسفالتین^۱ به وضوح مشاهده می‌شود. آسفالتین‌ها به طور کلی ترکیبات سنگینی هستند که در نفت یافت می‌شوند. این ترکیب دارای ساختار مولکولی پیچیده‌ای است که می‌توان از آن به عنوان مجموعه مولکول‌های غیر هیدروکربنی قابل حل در بنزن و غیرقابل حل در حلال‌های با جرم مولکولی کم و نیز نرمال آلکان‌ها یاد کرد. بر اساس مطالعات آزمایشگاهی گمان می‌رود این ترکیبات به صورت پاره‌ای حل شده و پاره‌ای در حالت کلوئیدی در نفت وجود دارند. عوامل تشکیل رسوب در مخازن، تغییرات فشار، دما و ترکیب نفت می‌باشد. این عوامل سبب به هم خوردن تعادل شیمیایی موجود در مخزن می‌شود که نتیجه آن تشکیل رسوب خواهد بود. در ایران مخازن متعددی دچار مشکل رسوب ترکیبات سنگین شامل آسفالتین می‌باشند. رسوب آسفالتین در مخازن نفتی باعث کاهش نفوذپذیری و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و در نهایت کاهش تولید نفت از مخزن می‌شود (ماهیم^۲ و همکاران، ۲۰۰۵؛ ویو^۳ و همکاران، ۱۹۹۸؛ گفونو^۴ و یارنتون^۵، ۲۰۰۱؛ فیروزآبادی، ۱۹۹۹). از این رو بررسی رفتار فازی رسوب آسفالتین و دانستن این امر که آسفالتین تحت چه شرایط و در هر شرایط چه مقدار رسوب می‌کند از اهمیت خاصی برخوردار است. این ترکیبات را می‌توان به صورت تجمعی از ترکیبات سنگین در نظر گرفت و لذا مدل‌های ترمودینامیکی که برای مطالعه تجمع ملکولی به کار می‌رود، می‌تواند برای مدل‌سازی رسوب آسفالتین نیز به کار رود.

معادله حالت تجمعی یکی از کارآمدترین مدل‌هایی است که برای اینگونه مطالعات به کار می‌رود. در تئوری سیال تجمعی فرض می‌شود که ضریب تراکم پذیری از دو بخش، ضریب تراکم پذیری فیزیکی و ضریب تراکم پذیری شیمیایی تشکیل شده است. برای بخش فیزیکی آن از معادله حالت سو آو ردلیچ وانگ^۶ استفاده شده و بخش شیمیایی به دست آمده در این تحقیق نیز به آن اضافه شده است. با استفاده از فرض بی اثر بودن اجزاء آسفالتین و رزین بر فاز بخار، همچنین مایع بودن رسوب

¹ Asphaltene

² Maham

³ Wu

⁴ Gafonova

⁵ Yarranton

⁶ Soave-Redlich-Kwong

آسفالتین و رزین^۱ که فرض‌های قابل‌قبولی هستند، ابتدا محاسبات تعادلی بخار- مایع انجام شده و سپس محاسبات تعادلی مایع- مایع انجام می‌شود. با محاسبه مقدار رسوب آسفالتین به دست آمده از انجام مدل سازی و مقایسه آن با نتایج تجربی، می‌توان مقدار رسوب رزین همراه آسفالتین را نیز محاسبه کرد. در این تحقیق با استفاده از یک معادله حالت جدید به پیش‌بینی خواص حجمی مایعات تجمع‌پذیر از جمله آب و الکل‌ها و همچنین مایعات زنجیری شکلی همچون پلیمرها می‌پردازیم. نتایج نشان می‌دهند که معادله جدید ارائه شده در بهبود پیش‌بینی‌های مربوط به خواص حجمی این دسته از مواد بسیار کارآمد است. فصولی که در ادامه آمده به ترتیب زیر آورده شده است.

در فصل اول مروری بر نظریه‌ها و تحقیقاتی که تاکنون صورت گرفته خواهیم داشت. همچنین در این فصل به بررسی نظریه اختلال سانگ و میسون^۲ و نظریه حالات متناظر پرداخته می‌شود.

در فصل دوم، معادله حالت‌های مختلف با توجه به کاربرد آنها برای تنوع گسترده ترکیبات و ملکول‌های مورد مطالعه قرار می‌گیرند. چگونگی بدست آوردن معادله حالت‌های وابسته به نظریه اختلال و روش‌های بدست آوردن ضریب دوم ویریا در این فصل شرح داده شده است.

در فصل سوم روش و نتایج حاصل از این پژوهش در سه بخش به همراه جداول و نمودارها مورد بررسی قرار گرفته شده است.

¹ Resin

² Song and Mason Perturbation Theory

فصل اول:

نظریہ سیالات