

به نام خدا



دانشگاه صنعتی اصفهان



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان :

محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات با استفاده از یک معادله حالت جدید

توسط :

فخری کرمانیور شهرضا

پاراهنمایی :

دکتر غلامعباس بهار سافر

دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان

۱۷۰۲۴

عنوان :

محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات با استفاده از یک معادله حالت جدید

توسط : فخری کرمانپور شهرضا

هیئت داوران :

.....
.....
.....
.....

دکتر غلامعباس بهار سافر (استاد راهنما)

دکتر علی مقاری (استاد مدعو)

دکتر بیژن نجفی

دکتر مهدی امیرنصر

این پایان نامه توسط کمیته فوق در تاریخ ۱۳۷۰/۱۰/۱۷... به تصویب رسید.

مسئول کارشناسی ارشد دانشکده شیمی

مهدی امیرنصر

تاریخ : ۱۳۷۰/۱۰/۱۷

سیاس گزاری

در اینجالاتم می دانم از زحمات استاد ارجمند آقای دکتر غلامعباس یار سافر، دانشیار و رئیس دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان (استاد راهنما)، که در کلیه مراحل انجام این پایان نامه همواره از راهنماییهای ایشان بهره مند بوده ام قدر دانی و تشکر نمایم .

همچنین از آقای دکتر علی مقاری استاد یار دانشگاه تهران (استاد مدعو)، آقای دکتر بیژن نجفی دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان و آقای دکتر مهدی امیر نصر سرپرست کمیته کارشناسی ارشد دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان (اساتید مشاور)، که قبول زحمت نموده و پس از مطالعه مطالب این پایان نامه نظرات خود را به همراه راهنماییهای لازم ارائه نمودند سیاسی گزاری می کنم .

چکیده

با استفاده از مکانیک آماری و پتانسیل ۱۲-۶ لنداردجونز، معادله حالت جدیدی به دست آمده است که به خوبی می تواند خواص سیالات مایع و گازی را پیش بینی کند. این معادله حالت به صورت $(Z-a)V^2 = A/V^2 - B$ است که Z فاکتور تراکم پذیر سیال، A و B دوشابث و a ضریب تنظیم پذیری است که به دما و حجم سیال بستگی دارد و عبارت آن برای سیال مایع و سیال گازی متفاوت است. در این پایان نامه عبارتهای مناسبی برای a ، در منطقه مایع بین $1 < T_r < 6$ و در منطقه گازی، وقتی که $1 < T_r < 4$ باشد، به دست آمده است. با استفاده از این معادله حالت، کمیت های ترمودینامیکی نظیر انتروپی، انتالی، انرژی آزاد گیبس و ضریب تراکم پذیری هم دمای مایع محاسبه شده است. نتایج به دست آمده فقط چند درصد با مقادیر تجربی تفاوت دارند، به طوری که بندرت این تفاوت به حدود ده درصد می رسد. مقادیر فشار به دست آمده از این معادله حالت با معادله حالت ردلیخ - وانگ و بندیکت - وب - روبین مقایسه شده است و از لحاظ دقت، نتایج حاصل از معادله حالت ارائه شده در این پایان نامه برای سیال مایع حدوداً "دو برابر بهتر و برای سیال گازی با نتایج حاصل از معادله های حالت ردلیخ - وانگ و بندیکت - وب - روبین قابل مقایسه می باشد.

سیس جامعیت معادله حالت به دست آمده با ترسیم تابع $(Z-a)V_r^2$ بر حسب $1/V_r^2$ ، در دمای $T_r = 0.8$ ، برای مایعات CCl_4 ، CH_4 ، Xe ، Kr ، $n-C_4H_{10}$ ، C_3H_8 ، C_2H_6 ، CO_2 ، C_2H_4 ، C_2H_2 ، CO ، O_2 ، N_2 ، SF_6 ، $n-C_5H_{12}$ ، $n-C_6H_{14}$ ، $n-C_7H_{16}$ ، $n-C_8H_{18}$ ، H_2S ، H_2O و NH_3 مورد ارزیابی قرار گرفته است که رفتار خطی خوبی را نشان می دهد. معادله حالت به دست آمده، همچنین، برای تابع $k = -V (\partial P / \partial V)_T$ بر حسب P (برای مایع k_r در دمای $K = 170$) رفتار خطی را پیش بینی می کند که از این لحاظ با نتایج تجربی منطبق است.

برای مایعات مورد بررسی، پارامتر V_0 که حجم مربوط به $Z = 1$

می باشد، دردمای $T_r = 0/8$ ، ازداده های تجربی استخراج واز آن برای کاهش حجم به صورت $V_{r0} = V/V_0$ استفاده شده و ملاحظه شده است که میزان تطابق رفتار مایعات مختلف با مایع مرجع (Ar) ، نسبت به وقتی که از حجم بحرانی برای این منظور استفاده شود بین ۲ تا ۲۵ برابر بهتر می شود (این امر خصوصا " برای مایعات قطبی قابل توجه است به طوری که برای آب ۱۵ برابر و برای آمونیاك ۲۳ برابر بیشتر شده است) .

فهرست

فصل اول - سیالات از دیدگاه کلی

۱	۰-۱ مقدمه
۱	۱-۱ حالت جامد
۲	۲-۱ حالت مایع
۲	۳-۱ حالت گازی
۵	۴-۱ مقایسه حالت‌های ماده
۸	۵-۱ تبدیل فاز
۱۰	۶-۱ کشش سطحی
۱۰	۷-۱ ویسکوزیته
۱۱	۸-۱ هدایت گرمایی
۱۲	۹-۱ تراکم پذیری
۱۲	۱۰-۱ نیروهای بین مولکولی
۱۲	۱۰-۱ (الف) شکل کلی نیروهای بین مولکولی
۱۴	۱۰-۱ (ب) قسمت جاذبه
۲۰	۱۰-۱ (پ) قسمت دافعه
۲۱	۱۰-۱ (ت) تابع پتانسیل (۶-۱۲) لنارد- جونز
۲۲	۱۰-۱ (ث) دیگر توابع پتانسیل

فصل دوم - سیالات : معادله حالت و اصل حالت‌های متناظر

۲۹	۰-۲ مقدمه
۳۰	۱-۲ بخش اول - بررسی سیالات از دیدگاه مکانیک آماری

۲۰	۰-۱-۲ مقدمه
۲۲	۱-۱-۲ گاز مشبك
۲۲	۱-۱-۲ (الف) گاز مشبك يك بعدی
۲۴	۱-۱-۲ (ب) گاز مشبك دو بعدی
۲۷	۱-۱-۲ (پ) گاز مشبك سه بعدی-تقریب براگ-ویلیامز
۲۹	۱-۱-۲ (ت) گاز مشبك سه بعدی-تقریب شبه شیمیایی
۴۱	۲-۱-۲ معادله حالت ویریا
۵۲	۳-۱-۲ نظریه ساختمانهای با اهمیت
۵۳	۴-۱-۲ نظریه سلول یا نظریه لنارد-جونز-دونشایر
۵۹	۵-۱-۲ توابع توزیع و مایعات تک اتمی کلاسیکی
۵۹	۵-۱-۲ (الف) مقدمه
۶۴	۵-۱-۲ (ب) معادله انتگرال کیرگود برای $g(r)$
۶۷	۶-۱-۲ نظریه های اختلال در مایعات
۶۷	۶-۱-۲ (الف) مقدمه
۶۸	۶-۱-۲ (ب) نظریه مکانیک آماری اختلال
۷۰	۶-۱-۲ (پ) استخراج معادله حالت به روش اختلال
۷۱	۷-۱-۲ معادله حالت بر مبنای مدل شبکه ای

بخش دوم - بررسی سیالات به روشهای تجربی و نیمه تجربی

۷۵	۰-۲-۲ مقدمه
۷۶	۱-۲-۲ معادله حالت بتی - بریچمن
۷۸	۲-۲-۲ معادله حالت ردلیخ - وانگ
۸۲	۳-۲-۲ معادله حالت بارنر-آلدز
۸۳	۴-۲-۲ معادله حالت سوچی - لو
۸۴	۵-۲-۲ معادله حالت بندیکت - وب - روبین
۸۶	۶-۲-۲ معادله حالت توسعه یافته بندیکت - وب - روبین
۸۸	۷-۲-۲ معادله حالت لی - اربار - ادمیستر

۸۹	۸-۲-۲ معادله حالت ویریا
۹۱	۹-۲-۲ معادله حالت وتر
۹۲	۱۰-۲-۲ تراکم بپذیری مایعات

بخش سوم - قانون حالت‌های متناظر

۹۶	۰-۳-۲ مقدمه
۹۷	۱-۳-۲ اصل حالت‌های متناظر از دیدگاه ماکروسکوپی
۱۰۱	۲-۳-۲ اصل حالت‌های متناظر از دیدگاه میکروسکوپی
۱۰۱	۲-۳-۲ (الف) مقدمه
۱۰۴	۲-۳-۲ (ب) اصل حالت‌های متناظر برای مولکول‌های چند اتمی
۱۰۵	۲-۳-۲ (پ) اصل حالت‌های متناظر برای مولکول‌های قطبی
۱۰۶	۳-۳-۲ اصل حالت‌های متناظر با بیش از دو پارامتر
۱۰۶	۳-۳-۲ (الف) Zc بعنوان پارامتر سوم
۱۰۷	۳-۳-۲ (ب) پارامتر سوم بر اساس فشار بخار
۱۰۸	۳-۳-۲ (پ) مبنای نظری عامل بی مرکزی
۱۱۳	۴-۳-۲ قانون حالت‌های متناظر توسعه یافته

فصل سوم - استخراج معادله حالت سیالات و توسعه اصل حالت‌های متناظر

۱۱۶	۰-۳-۲ مقدمه
۱۱۷	۱-۳-۲ محاسبه کمیتهای ترمودینامیکی
۱۱۷	۱-۳-۲ (الف) استخراج معادله حالت
۱۲۳	۱-۳-۲ (ب) محاسبه ضریب تنظیم بپذیر a برای سیال مایع
۱۳۶	۱-۳-۲ (پ) محاسبه کمیتهای ترمودینامیکی
۱۵۹	۱-۳-۲ (ت) محاسبه ضریب تنظیم بپذیر a برای سیال گازی
۱۶۹	۱-۳-۲ (ث) محاسبه کمیتهای ترمودینامیکی برای سیال گازی

فصل چهارم - بحث و نتیجه گیری

۲۰۰	۲-۰ مقدمه
۲۰۰	۲-۱ کمیت فشار
۲۰۸	۲-۲ کمیت‌های ترمودینامیکی
۲۰۸	۲-۲ (الف) انتروپی
۲۰۹	۲-۲ (ب) انتالپی
۲۰۹	۲-۲ (پ) انرژی آزادگیبس
۲۰۹	۲-۲ پارامتر تنظیم پذیر a
۲۱۲	۲-۲ مقایسه با معادله های حالت بندیکت-وب-روبین و ردلیخ - وانگ
۲۱۹	۲-۵ اصل حالت‌های متناظر
۲۲۰	۲-۶ نتیجه گیری
۲۲۲	مراجع

سیالات از دیدگاه کلی

۱- مقدمه

بازبینی اتفاقی جهان پیرامون ما نشان می دهد ماده میتواند به صورتهای جامد، مایع و گاز وجود داشته باشد، به هر یک از این حالتها یک فاز گفته می شود.

در مورد یک گاز، انرژی پتانسیل بین مولکولها در مقایسه با انرژی جنبشی مولکولها ناچیز است. فواصل بین مولکولی زیاد است و می توان مولکولها را مستقل فرض کرد. مولکولها به دلیل داشتن آزادی حرکت، در کل فضایی که در دسترس دارند پخش می شوند و شکل ظرف را بخود می گیرند. به عبارت دیگر یک گاز دانسیته معینی ندارد. در یک جامد وضعیت مخالف یک گاز وجود دارد. در جامد اثرات متقابل بین مولکولی نقش تعیین کننده دارند و مولکولها تنهایی توانند در محل نقاط شبکه ای خود ارتعاش کنند. یک جامد دانسیته تقریباً " معینی دارد و مولکولها (اتمها) آن مجاز نیستند که در فضای پخش شوند. حالت مایع وضعیتی بینابین حالت گاز و جامد است. در یک مایع انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل بایکدیگر قابل مقایسه اند. از اینرو یک مایع بدلیل آنکه مولکولهای آن انرژی جنبشی کافی دارند شکل ظرف را بخود می گیرد، اما از آنجا که اثرات بین مولکولی نیز در یک مایع قابل توجه اند، مولکولهای آن به یکدیگر مقیدند و یک مایع دانسیته تقریباً " معینی دارد.

۱-۱ حالت جامد

در جامدات خالص، ذرات ممکن است مانند یک بلور با آرایش منظم و یا مانند شیشه با آرایش نامنظم وجود داشته باشند. بلورها

تحت تاثیر نیروهای یونی، پیوندهای کووالانسی و یان نیروهای وان در والسی تشکیل می شوند. در بلورهایی که از یونهای تشکیل شده اند، ساختار بلور عمدتاً " به چگونگی روی هم قرار گرفتن یونهای با اندازه های متفاوت مربوط می شود، به طوری که شبکه متقارن و از لحاظ الکتریکی خنثی باشد. سختی چنین جامداتی را می توان به نیروهای الکترواستاتیکی قوی بین یونها و مشکل شکستن همزمان تعداد زیادی از آنها مربوط دانست. در چنین شبکه هایی واحد مولکولی (مانند NaCl) وجود ندارد. در تمام بلورهای واقعی نقایصی در این آرایش منظم وجود دارد و وقتی این نقایص زیاد و تحت فشار بیخس شوند، بلور می شکنند.

مولکولهایی که توسط نیروهای ضعیف وان در والسی در کنار هم قرار گرفته اند را می توان با گرمای نسبتاً کمی از هم گسیخت. در چنین جامداتی (مثل بلور متان و غیره)، شبکه با گرمای کمی متلاشی می شود. به همین دلیل اغلب نقاط جوش، ذوب و تصعید این مواد پایین است. در برخی موارد جاذبه های وان در والسی آنقدر ضعیفند که بلور سختی قابل ملاحظه ای ندارد. با وجود این توجه کنید که اندازه این نیروها به بزرگی مولکول بستگی دارد و اگر مولکول به اندازه کافی بزرگ باشد، نقاط ذوب، جوش و تصعید نسبتاً بالایی دارند.

فلزات نوع خاصی از بلورها را تشکیل می دهند که شامل مجموعه ای از کاتیونهای باشند که در دریایی از الکترون شناورند. هدایت گرمایی و الکتریکی فلزات، از قابلیت تحرک این الکترونهای ناشی می شود. قابلیت چکش خواری و مفتول شدن فلزات نیز با سهولتی که آن دریای الکترونی می تواند خود را با آرایش های پیوندی جدید وفق دهد، کاملاً قابل توجیه است.

جامدات دیگری وجود دارند که به آنها جامدات کووالانسی گویند. این جامدات در واقع یک مولکول عظیم الجثه می باشند که اتمها در آن از طریق پیوندهای کووالانسی به هم مرتبط شده اند، مانند الماس و کاربید. چون متلاشی کردن این نوع شبکه، منوط به شکستن تعداد زیادی پیوند کووالانسی است، سختی فوق العاده زیاد از ویژگی این جامدات می باشد.

۲-۱ حالت مایع

وقتی يك جامد گرم می شود، ذرات آن بادامنه بزرگتری ارتعاش می کنند و در دمایی که همان نقطه ذوب است، این ذرات موفق می شوند از محل های اولیه خود دور شوند. بالاتر از نقطه ذوب مولکولها آنقدر نفوذ و انتقال پیدا می کنند که لفظ بلور دیگر مفهومی ندارد و کل نمونه يك سیال متحرك و بدون ساختار بلوری می باشد.

ساختار منظم سیال ممکن است در اثر ذوب كاملاً از دست نرود. مثلاً در مورد آب، مایع را می توان به صورت مجموعه ای از مناطق یخ مانند و مناطق بی ساختار مجسم کرد. از يك طرف مناطق یخ مانند تشکیل می شوند و از طرف دیگر فرومی پاشند. يك مولکول آب، ممکن است در يك لحظه در منطقه یخ مانند و در لحظه بعد در منطقه بی ساختار باشد.

توانایی جاری شدن مایع با ویسکوزیته آن سنجیده می شود: مایع ویسکوز تر متحرك کمتری دارد. شیشه ها ویسکوزیته های مذاب ویسکوزیته بسیار شدیدی دارند. چون مولکولهای بزرگ آنها در هم پیچیده شده اند. آب ویسکوزیته بیشتری از بنزن دارد، چون مولکولهایش بیشتر به هم مقیدند و این ارتباط قوی تر از جاری شدن جلوگیری می کند. ویسکوزیته با افزایش دما کاهش می یابد. چون ذرات بطور متوسط انرژی حرارتی بیشتری دارند و آسانتری توانند از هم سایگان خود فرار کنند. چون جابه جاشدن مولکول منوط به شکستن پیوندهای ضعیف وان دروالسی است، مولکولهایی می توانند جابه جاشوند که حداقل انرژی لازم برای شکستن چنین پیوندهایی را داشته باشند. اگر ΔE انرژی فائق شدن بر جاذبه ها به ازای يك مول باشد، چون کسری از مولکولها که دارای چنین انرژی هستند بر اساس توزیع بولتزمن با $\exp(-\Delta E/RT)$ متناسب است، می توان نتیجه گرفت که:

$$\alpha \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad \text{سیالیته} \quad (1-1)$$

چون ویسکوزیته معکوس سیالیته است ، بنابراین چنین داریم :

$$\text{ویسکوزیته} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (۲-۱)$$

ملاحظه شده است که ویسکوزیته در محدوده های دمایی کوچک از این تابع نمایی پیروی می کند و مشخص شده است که مقدار ΔE با انرژی اتصال بین مولکولی مشابه است .

۳-۱ حالت گازی

واژه "گاز" از لغت "هرج و مرج" مشتق شده است . گاز را بصورت گروهی از مولکولها مجسم می کنیم که در حرکت آشفته و دائمی اند . هر ذره با سرعت زیاد و در خط مستقیمی حرکت می کند ، تا این که با ذره دیگری یا با جداره ظرف برخورد کند . مولکول در اثر برخورد با جداره یا به درون گاز برمی گردد و دوباره دیواره ظرف می چسبد ، تا آن که در اثر ارتعاش جداره و یا ضربه مولکولهای دیگر کننده شود .

در یک گاز ، متوسط فاصله ای که مولکول بین دو برخورد متوالی طی می کند معمولا " بسیار بزرگتر از قطر مولکولی است . از این نکته استنباط می شود که مولکولها عمدتاً " دور از هم قرار دارند ، به طوری که نیروی مؤثری برهم وارد نمی کنند . این بدین معناست که نیروهای بین مولکولی در گاز نقش بسیار کوچکی دارند . معلوم شده است که در فشارهای نسبتاً کم ، همه گازها از قانون گاز کامل پیروی می کنند :

$$PV = nRT \quad (۳-۱)$$

که P فشار ، V حجم ، n تعداد مول گاز ، T دمای مطلق و R ثابت گازها ($R = N_A k$) است . در فشارهای بالا ، انحرافهایی از این قانون رخ می دهد . اما این قانونی است که هر گاز حقیقی ، همچنان که دانسیته اش کاهش می یابد ، با دقت فزاینده ای از آن تبعیت می کند . اثرات متقابل بین مولکولی با کاهش دانسیته کم می شوند و حالت

حدی که به گاز کامل (گاز ایده آل) موسوم است، حالتی است که در آن مولکولها آزادانه و بدون هیچ اثر متقابلی حرکت می کنند. این مدل مبنای نظریه جنبشی گازهاست، که گاز را به صورت مجموعه ای از ذرات کوچک، مستقل و در حرکت آشفته و دائمی در نظمی گیرد.

۱-۴ مقایسه حالت های ماده

از آنجاکه تراکم یک ماده از یک حدی به بعد بسیار مشکل است، استنباط می شود که مولکولها در فواصل کوتاه یکدیگر را دفع می کنند و این واقعیت که ذرات ماده از هم گسسته نمی شوند (به جز در گازها)، حکایت از وجود جاذبه بین مولکولی دارد. دو مولکول از یک طرف نمی توانند از فاصله معینی، موسوم به قطر مؤثر به هم نزدیکتر بشوند، و از طرف دیگر در فواصل قدری بزرگتر، بانبروهای جاذبه به هم مقیدند. در اینجا مابایکی از مسائل بنیادی فیزیکی روبه رومی شویم که همانا ارتباط خواص توده ای ماده با اثرات متقابل بین مولکولی در ماده است.

دانشیته نسبتاً "پایین گازها حاکی از آن است که مولکولها در این فاز، عمدتاً "بابر خوردهای دوتایی بریکدیگر اثر متقابل دارند و بربخورد همزمان سه مولکول یا بیشتر غیر محتمل است. یک مولکول در گاز بیشتر وقت خود را به صورت آزادی گذراند. در حالی که در جامدات دقیقاً "مخالف این وضعیت را داریم. یک مولکول نوعی در بلور دائماً با تعداد زیادی از همسایگان خود اثرات متقابل دارد و به ندرت در محلهای شبکه ای جابه جایی شود. در اوائل قرن بیستم جامدات بلوری توسط دبای، بورن، ون کارمن، بلاخن و دیگران، از روش مکانیک آماری مورد بررسی قرار گرفتند. ساختار تناوبی شبکه بلور، بررسی ریاضی این سیستمها را به طور قابل ملاحظه ای آسان می کند.

مایع از یک طرف ساختار شبکه ای ندارد و یک مولکول می تواند در آن با سرعت نسبتاً زیاد حرکت کند، از طرف دیگر این مولکول دائماً با

۱- Debye

۳- Van Karman

۲- Born

۴- Blackman

بسیاری از مولکولهای دیگر اثرات متقابل دارد، به طوری که در مورد مایع، ساده‌سازیهایی نظریه جنبشی گازها^۱ " قابل استفاده نیست.

پس از کشف ساختار بلوری جامدات پیراش^۲ اشعه X، خیلی زود معلوم شد که مایعات هم تاحدی دارای یک ساختار منطقه‌ای هستند. برای درک ساختار مایع باید وضعیت توزیع مولکولها را در اطراف یک مولکول خاص بررسی کنیم. تابعی که چنین خاصیتی را معین می‌کند تابع همبستگی جفت^۳ نامیده می‌شود. این تابع احتمال یافتن مولکولهای دیگر را در اطراف یک مولکول معین در فواصل معین مشخص می‌سازد. فرض کنید ناظری روی یک مولکول مایع قرار گرفته باشد، وی در حدود یک قطر مولکولی ۸ تا ۱۰ مولکول در اطراف خود می‌بیند (مقایسه شود با ۱۲ برای یک جامد ملامال پیر شده از مولکولها).^۴ این تعداد اولین پوسته اطراف آن مولکول را تشکیل می‌دهد. پوسته ناکامل بعدی در حدود دو قطر مولکولی وجود دارد و هر چه از مولکول دور شویم پوسته ناقص‌تر می‌شود، به طوری که در فواصل دور از ناظر (مولکول مرجع) دانسیته به مقدار کمی^۴ آن میل می‌کند. ساختار مولکولی که ناظر مشاهده می‌کند مطابق شکل ۱-۱ است. تابع $g(r)$ که همان تابع همبستگی جفت می‌باشد برای r کم کوچک است. چون دو مولکول نمی‌توانند بیش از یک قطر مولکولی به هم نزدیک‌تر شوند.

$g(r)$ از سه جهت اهمیت دارد: (الف) این تابع به طور تجربی با استفاده از مطالعات پیراش^۲ قابل استخراج است. استفاده از تکنیکهای پیراش^۲ اشعه X در مطالعه ساختار مایعات از وقتی شروع شد که در سال ۱۹۱۵ دبای نشان داد که برای برجای گذاشتن اثرات پیراش^۲، حتماً لازم نیست ساختار تناوبی باشد (فرض وجود ساختار تناوبی ضرورت ندارد). امروزه فنون ویژه‌ای وجود دارد که با استفاده از تبدیل فوریه سه بعدی بررسی ساختار مایعات را با پیراش^۲ اشعه X، با دقت امکان پذیر می‌کند [۱].

۱- local

۳- close-packed

۲- pair correlation function

۴- bulk