

## Leonid Yelash: Development of equations of state for complex fluids. 2000

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zur Entwicklung von einfachen Zustandsgleichungen vorgeschlagen. Die Methode basiert auf dem asymptotischen Verhalten der Koeffizienten der Virialreihe und stellt bei der Entwicklung von Zustandsgleichungen den theoretischen Hintergrund für die Berücksichtigung der maximalen, physikalisch sinnvollen Packungsdichte dar. Bei dieser Methode werden keine Annahmen über die Eigenschaften der modellierten Substanz gemacht. Diese Methode wird aus einer Virialreihe der Zustandsgleichungen abgeleitet. Man kann sie auf Modellsysteme mit beliebiger Struktur im Grenzfall der maximalen Packungsdichte anwenden.

Diese Methode wird auf das Harte-Kugel Modell angewendet, das häufig als Referenzfluid zur Modellierung komplexerer Fluide eingesetzt wird. Für die verschiedenen Näherungen werden analytisch lösbare Zustandsgleichungen abgeleitet. Es wird gezeigt, dass Zustandsgleichungen vierter Ordnung eine gute Übereinstimmung mit der zu Grunde liegenden theoretischen Zustandsgleichung für das Harte-Kugel Modell zeigen. Die ursprüngliche Gleichung ist fünfter Ordnung im molaren Volumen. Es wird ebenfalls gezeigt, dass man die Eigenschaften des Harte-Kugel Fluids mit einer Zustandsgleichung modellieren kann, die eine kubische Struktur hat. Für diese Zustandsgleichung ist die Abweichung von dem zu Grunde liegenden theoretischen Modell größer im Vergleich zu den Zustandsgleichungen vierter Ordnung. Ein Vorteil von Gleichungen dritter sowie vierter Ordnung ist, dass sie analytisch lösbar sind.

Die hier abgeleiteten Gleichungen vierter Ordnung werden auf der Grundlage der thermodynamischen Störungstheorie erster Ordnung nach Wertheim für die Modellierung von Kettenmolekülen erweitert. Auf diesem Weg erhält man optimierte Zustandsgleichungen für Kettenmoleküle, die analytisch lösbar sind. Die optimierte Struktur der Gleichungen wird dadurch erhalten, dass man eine Differentialgleichung für die Paarkorrelationsfunktion bei Kontakt der Moleküle löst und dadurch sich eine geeignete mathematische Form für die Gleichung des Kompressibilitätsfaktors ergibt. Es wird ebenfalls ein Kettenterm vorgeschlagen, der eine einfache mathematische Struktur hat und gute Übereinstimmung mit dem theoretisch abgeleiteten Modell für Kettenmoleküle zeigt. Die theoretischen Aspekte für die Anwendung der van der Waals Gleichung zur Modellierung von Kettenmolekülen werden analysiert.

Eine Gleichung der thermodynamischen Störungstheorie für dipolare Fluide wird auf eine Gleichung abgebildet, die eine nahezu korrekte maximale Packungsdichte beinhaltet. Für diesen Zweck werden die Koeffizienten der hier abgeleiteten Gleichung vierter Ordnung durch das Referenzfluid und seine Störung verallgemeinert. Diese Gleichung wird dann mit einem modifizierten Attraktionsterm kombiniert, was ein analytisch lösbares Modell für dipolare Fluide ergibt.

Auf der Grundlage einer vergleichsweise einfachen Gleichung für Kettenmoleküle wird das Phasenverhalten von Mischungen untersucht, die aus kleinen nicht-kugelförmigen Molekülen, kurzkettigen Oligomeren und polymer-ähnlichen Molekülen bestehen. Die dazu verwendete Methode der globalen Phasendiagramme wird für quasibinäre Mischungen von polymer-ähnlichen Molekülen eingesetzt. Mit dieser Methode werden ferner die Einflüsse der Segmentenzahl sowie Kosolvens- und Antisolvens-Effekte auf das Phasenverhalten der Polymerlösungen auf molekularer Basis analysiert.

---

In this work, a new method for developing simple equations of state is proposed. The method is based on the asymptotic behavior of the virial coefficients and provides a theoretical background for the physical close packing fraction of equation of state models. For this method, no assumptions about the structure of a modelled substance have been made. The method is derived from a virial equation of state and can be applied to model systems with any close packed structure.

This method is applied to the hard-sphere model which is frequently used as reference fluid for theoretical models of complex fluids. Based on various approximations, several analytically solvable equations of state are derived in this work. It is shown that fourth-order equations of state with respect

to the molar volume reproduce well the properties of the original theoretical equation for the hard spheres which leads to a fifth-order equation. It is also shown that the properties of the theoretical hard-sphere fluid can be modelled by equations with a cubic mathematical structure. However, the deviation from the original theoretical model is larger if compared to the fourth-order equations. Fourth-order equations as well as cubic equations can be solved analytically with respect to the molar volume.

The fourth-order equations derived in this work are extended to model chain molecules using the first-order thermodynamic perturbation theory of Wertheim. The optimized equations of state which can be solved analytically are derived here for chain molecules. The structure of these equations is optimized by solving a differential equation for the contact pair correlation function, which yields the required functional form of the compressibility factor. Furthermore, a chain term with a simple mathematical structure is proposed which reproduces the results of the theoretically derived model of chain molecules very well. The theoretical aspects for the application of the van der Waals equation to model chain molecules are analyzed.

The equation of the thermodynamic perturbation theory of dipolar fluids is mapped onto an equation with a nearly physical close packing fraction derived in this work. For this purpose, the coefficients of the fourth-order equation are generalized using a reference fluid and a perturbation of the reference fluid. This equation is combined with a modified attraction term, which yields an analytically solvable model for dipolar fluids.

A simple equation of chain molecules is applied to the investigation of phase behavior in binary mixtures of small non-spherical molecules, short oligomers, and polymer-like molecules using the method of global phase diagrams. This method has been adopted to quasibinary mixtures of polymer-like molecules. By using this method, the influence of the number of segments as well as the effects of co- and antisolvents on the phase behavior of a model polymer solution are analyzed on molecular basis.