

Jednym z podstawowych czynników decydujących o właściwościach danego materiału jest rodzaj oddziaływań molekularnych, które w nim występują. W konsekwencji np. właściwości cieczy typu van der Waalsa różnią się od właściwości cieczy tworzących wiązania wodorowe. Za wpływ oddziaływań na właściwości zmienia się wraz ze zmianami warunków termodynamicznych. I tak w cieczach asocjacyjnych w wysokich temperaturach rola wiązań wodorowych jest niewielka, ponieważ energia termiczna molekuł jest na tyle duża, że nie tworzy one wiązanych konglomeratów; zachowują się podobnie jak materiały typu van der Waalsa. Jednak wraz z obniżeniem temperatury tworzą się w tych materiałach poprzez wiązania wodorowe wiązki struktury, tzw. struktury supramolekularne, które zauważalnie modyfikują właściwości cieczy. Jeżeli jeszcze taka substancja daje się stosunkowo łatwo przechłodzić do stanu cieczy przechłodzonej, a następnie szkła, jak ma to miejsce w przypadku gliceryny czy glikoli propylenowych, to wówczas rola oddziaływań molekularnych staje się wyjątkowo znacząca.

Oczywiście, podobny efekt można uzyskać nie tylko poprzez zmiany temperatury, ale również ciśnienia czy objętości. W związku z tym poszukuje się uniwersalnej metody opisu dynamiki molekularnej cieczy z uwzględnieniem zmiennych termodynamicznych. Taki uniwersalny opis, ujęty w ramy teorii, pozwoliłby na charakteryzowanie właściwości materii w szerokim zakresie temperatur i ciśnienia, przyznajomości eksperymentalnej tych właściwości w bardzo wąskim przedziale zmiennych termodynamicznych. Mianowicie to właśnie rezultatem tych poszukiwań jest idea skalowania termodynamicznego oraz cieczy prostych zgodnie z którymi czasy relaksacji strukturalnej (lub lepkości) cieczy typu van der Waalsa i polimerów oraz niektórych cieczy jonowych, zmierzone izotermicznie i izobarycznie można opisać pojedynczą funkcją zależną od temperatury i ciśnienia. W tym celu konieczna jest również znajomość ciśnienia w różnych warunkach termodynamicznych, które można zmierzyć z użyciem aparatury PVT. Z kolei, w przypadku cieczy asocjacyjnych to skalowanie nie jest spełnione, ponieważ wraz ze zmianami ciśnienia i temperatury ulegają modyfikacji struktury supramolekularne, a to właśnie obecność tych struktur decyduje o właściwościach tych materiałów podobnie jak budowa łańcuchów polimerowych determinuje właściwości polimerów. Jednak zmiany te dla pewnych materiałów, np. niektórych alkoholi prostych, stają się widoczne dopiero w określonych warunkach termodynamicznych. Można wobec tego przypuszczać, że skalowanie może być możliwe w zakresie ciśnienia i temperatur, dla którego architektura struktur supramolekularnych nie ulega większym modyfikacjom. A zatem i wyrośnięcie cieczy prostych może zależeć od zakresu temperatur i ciśnienia, w jakim znajduje się dany materiał.

W tym miejscu pojawia się jednak problem eksperymentalny. Otóż zakres danych dla ciśnienia, uzyskiwanych w dostępnych obecnie pomiarach PVT jest ograniczony do zakresu stosunkowo niskich ciśnienia do ok. 200MPa i temperatur powyżej pokojowej. W konsekwencji, konieczna jest w wielu przypadkach olbrzymia ekstrapolacja danych eksperymentalnych na zakres ciśnienia i temperatur niedostępny aparaturowo. Co gorsza, w właśnie w obszarze temperatur i ciśnienia wymagającym ekstrapolacji wartości ciśnienia dochodzi do restrukturyzacji architektury supramolekularnej, obserwowanego np. metodami spektroskopii dielektrycznej. Ponieważ nie wiadomo, czy ciśnienie odzwierciedla zmiany architektury tych struktur, wartości ciśnienia uzyskane z tych dróg wartości ciśnienia mogą być niezgodne z rzeczywistymi, a ich użycie do testowania przewidywanego modelu nieuzasadnione.

Celem wnioskowanego projektu jest, po pierwsze, zaprojektowanie i wytworzenie nowego typu aparatury do pomiarów PVT, który pozwoli mierzyć objętość właściwej cieczy (ciśnienie) w zakresie ciśnienia co najmniej ponad dwukrotnie większym niż w dostępnej obecnie aparaturze i to w zakresie temperatur zaczynającym się od nie więcej niż -200°C. Co więcej, w aparaturze tej nie będzie wykorzystywana rtuć, jak to ma miejsce w zestawach dostępnych komercyjnie, a zatem będzie ona przyjazna dla środowiska i użytkowników.

Po drugie, przy użyciu danych uzyskanych z wykorzystaniem powstałej aparatury i w kombinacji z wynikami pomiarów niskociśnieniowych metodami szerokokątowej spektroskopii dielektrycznej przetestowane zostaną koncepcje teoretyczne odnoszące się do właściwości materiałów tworzących wiązania wodorowe, a których rzetelna weryfikacja była dotychczas utrudniona ze względu na konieczność ekstrapolacji danych eksperymentalnych znacznie poza zakres dostępnej aparatury pomiarowej. Dzięki temu możliwe będzie rozwinięcie istniejących modeli teoretycznych o wkład od objętości i ciśnienia. Po trzecie, przeprowadzone zostaną badania „wyjść od reguły”, czyli materiałów nie tworzących wiązań wodorowych, w których zaobserwowano np. złamanie zasady superpozycji czasowo-temperaturowo-ciśnieniowej, powszechnie spełnionej w tej klasie materiałów. Uzyskana zostanie odpowiedź na pytanie, czy w tych cieczach również inne właściwości, np. reguły skalowania termodynamicznego również nie są spełnione.

Na koniec warto podkreślić, że powstała w trakcie realizacji projektu aparatura do pomiarów PVT będzie użyteczna nie tylko do badania cieczy asocjacyjnych i van der Waals'owskich. Znajdzie również zastosowanie np. w badaniach wysokociśnieniowych reakcji chemicznych, właściwości ciekłych kryształów, cieczy jonowych, polimerów czy mieszanin krytycznych.