

Temodinamika polimernih otopina

Proces otapanja polimera i svojstva polimernih otopina, slično drugim otopinama, karakterizirani su i termodinamičkim veličinama: volumenom, entalpijom, unutarnjom energijom i slobodnom Gibbsovom energijom

Za proces otapanja određuju se **razlike termodinamičkih funkcija otopine i komponenata prije otapanja.**

$$\Delta G_M = G_{otopine} - \sum G_{komponentata}$$

$$\Delta H_M = H_{otopine} - \sum H_{komponentata}$$

$$\Delta S_M = S_{otopine} - \sum S_{komponentata}$$

Termodinamičke veličine IDEALNIH
otopina-**aditivne**

Termodinamičke veličine REALNIH
otopina- **nisu aditivne**

$$V_{otopine} \neq \sum V_{komponentata}$$

$$H_{otopine} \neq \sum H_{komponentata}$$

....

Za karakteriziranje termodinamičkih svojstava komponenata u otopini-parcijalne molarne veličine

$$\bar{V}_{m,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C \dots}$$

$$V_{p,T} = \sum n_i \bar{V}_{m,i}$$

$$\mu_A \equiv \bar{G}_{m,A} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C \dots}$$

$$G_{p,T} = \sum n_i \bar{G}_{m,i}$$

$$G_{p,T} = \sum n_i \mu_i$$

Kada će spontano doći do otapanja polimera u otapalu?

$p, T = \text{konst.}$

$$G_{\text{otopine}} < \sum G_{\text{komponenata}}$$

$$G_{\text{otopine}} < \sum G_{i,m}^{\circ} n_i$$

$$\Delta G_M = G_{\text{otopine}} - \sum G_{i,m}^{\circ} n_i < 0$$

$$\mu_i < \mu_i^{\circ}$$

$$\Delta \mu_i < 0$$

Što je veća apsolutna vrijednost ΔG_M i $\Delta\mu_i$ to je veći TERMODINAMIČKI AFINITET među komponentama

Određuje se mjerenjem tlaka pare otapala iznad otopine, osmotskog tlaka, tlaka bubrenja i određivanjem drugog virijalnog koeficijenta, A_2 .

Za dvokomponentni sustav

$$\Delta G_M = G_{12} - (G_1 + G_2)$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

Idealna otopina malih molekula

Idealna otopina: $a_i = x_i$

Pretpostavke

-Sve molekule su iste veličine

-Nema promjene volumena
uslijed miješanja

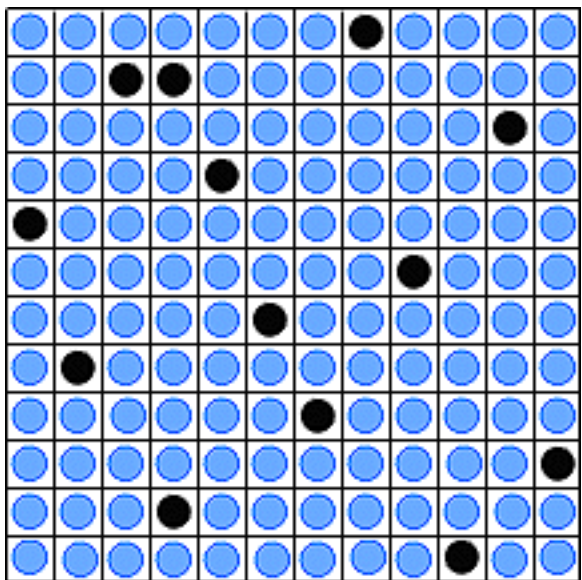
$$\Delta V_M = 0$$

-Svi mogući poretki imaju istu energiju

$$\Delta H_M = 0$$

(međumolekularne sile koje djeluju između
jednakih i različitih molekula su jednake)

-Gibanje komponenti oko ravnotežnog
položaja ne mijenja se uslijed miješanja



Dvodimenzijski model
 “rešetke” za topljivost
 niskomolekularnih tvari

Pretpostavimo miješanje

$$N_1$$

molekula komponente (1) s 

$$N_2$$

molekula komponente (2) 

u hipotetskoj rešetki koja sadrži

$$(N_1 + N_2) = N_0$$

ćelija jednake
 veličine

Komponente 1 i 2 mogu se na različite načine poredati u rešetki. Svaki takav poredak zovemo permutacija.

Ako između N_0 zadanih elemenata ima N_1 jednakih jedne vrste i N_2 jednakih druge vrste, govorimo o permutacijama s ponavljanjem.

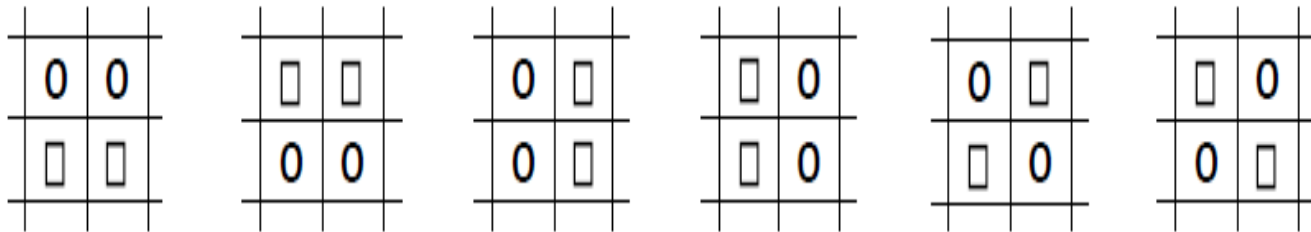
Broj permutacija s ponavljanjem od N_0 elemenata je

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} = \frac{N_0!}{\prod N_i!}$$

Pretpostavimo da imamo **idealnu smjesu AB** koja sadrži **četiri** jednostavne molekule od čega **dvije molekule tipa A** i **dvije molekule tipa B**.

Broj «raspoznatljivih» poredaka je:

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = \frac{4!}{2!2!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2} = 6$$



Konfiguracijska (kombinacijska) entropija

S_c , prema Boltzmann-ovom zakonu je

$$S_c = k \ln W$$

W -broj statističkih mikrostanja sustava (broj mogućih «raspoznatljivih» poredaka molekula u prostoru)

$$S_c = k \ln \frac{N_o!}{N_1!N_2!}$$

$$S_c = k(\ln(N_1 + N_2)! - \ln N_1! - \ln N_2!)$$

$$S_c = k(\ln(N_1 + N_2)! - \ln N_1! - \ln N_2!)$$

Za veliki broj N_i

može se koristiti **Stirling-ova aproksimacija**

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\ln(N_1 + N_2)! \approx (N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 - N_2$$

$$\ln(N_1)! \approx N_1 \ln N_1 - N_1$$

$$\ln(N_2)! \approx N_2 \ln N_2 - N_2$$

$$S_c = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - \cancel{N_1} - \cancel{N_2} - N_1 \ln N_1 + \cancel{N_1} - N_2 \ln N_2 + \cancel{N_2}]$$

$$S_c = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right]$$

Molni udjeli
komponentata

x_1

x_2

$$S_c = -k[N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2]$$

$$\Delta S_M = S_{otop} - (S_1 + S_2)$$

Za čiste komponente : $S_c=0$

0	0
0	0

□	□
□	□

$$S_c = S_{otopine} = \Delta S_{M,id}$$

$$\Delta S_M = -k [N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2]$$

Množenjem i dijeljenjem desne strane jednadžbe s Avogadrovim brojem N_A

$$\Delta S_M = -\underbrace{kN_A}_{\substack{\downarrow \\ R}} \left[\frac{N_1}{N_A} \ln x_1 + \frac{N_2}{N_A} \ln x_2 \right]$$

$$\Delta S_{M,id} = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$
$$= 0$$

$$\Delta G_{M,id} = -T\Delta S_{M,id} = RT[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

Zadatak:

Izračunajte promjenu kombinacijske entropije pri miješanju 500 g toluena (T) i 500 g stiren-monomera (S).

$$M(T)=92 \text{ g/mol}$$

$$M(S)=104 \text{ g/mol}$$

$$n(T)=500\text{g}/92\text{g mol}^{-1}=5,43 \text{ mol}$$

$$n(S)=500\text{g}/104\text{g mol}^{-1}=4,81 \text{ mol}$$

$$x(T)=5,43/(5,43+4,81)=0,53$$

$$x(S)=0,47$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{M,id} &= -R [n_T \ln x_T + n_S \ln x_S] = -8,314 [5,43 \ln 0,53 + 4,81 \ln 0,47] = \\ &= 58,86 \text{ J / K} \end{aligned}$$

Neidealne otopine

(a) Atermalne otopine

$\Delta H_M = 0$ ali ΔS_M nije idealna

(b) Regularne otopine

ΔS_M je idealna ali $\Delta H_M \neq 0$

(c) Neregularne otopine



ΔS_M i ΔH_M razlikuju se od idealnih

Polimerne otopine

Neidealnost polimernih otopina

$$\Delta H_M \neq 0$$

Velika razlika u veličini polimerne molekule i molekule otapala

Polimernu molekulu možemo promatrati kao niz malih kovalentno povezanih segmenata → ta povezanost je razlog odstupanja entropije miješanja od idealne.

Flory-Hugginsova teorija

Paul J. Flory *1910, † 1985
(USA)



The Nobel Prize in Chemistry 1974

*"For his fundamental achievements,
both theoretical and experimental,
in the physical chemistry of the
macromolecules"*

SPATIAL CONFIGURATION OF MACROMOLE-
CULAR CHAINS

Nobel Lecture, December 11, 1974

by

PAUL J. FLORY

Department of Chemistry

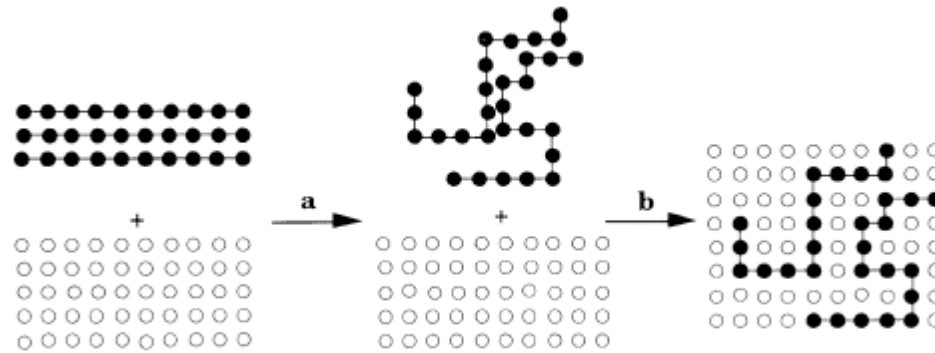
Stanford University, Stanford, California

Flory-Hugginsova teorija

Nastajanje polimerne otopine :

(a) Prijelaz polimernih lanaca iz čistog, perfektno uređenog čvrstog stanja u stanje nereda koje ima dovoljnu slobodu da omogući lancima da se nasumično smjeste u rešetki.

(b) miješanju fleksibilnih lanaca s molekulama otapala u hipotetskoj rešetki



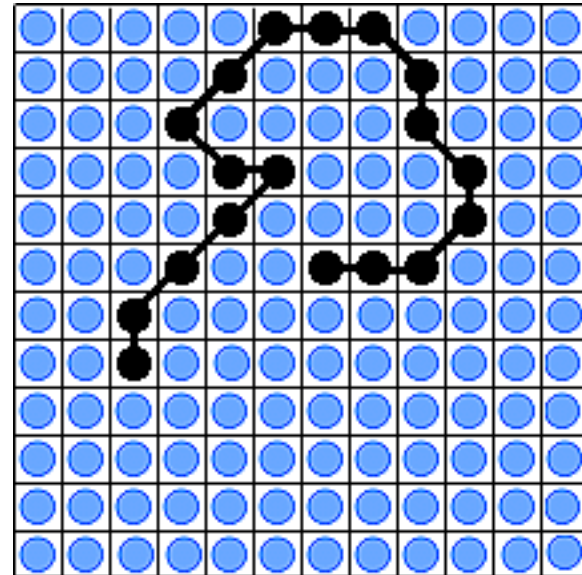
Pri izračunavanju kombinacijske **entropije miješanja** – iste pretpostavke i ograničenja koja su navedena za male molekule

Entropija miješanja atermalnih polimernih otopina

Pretpostavka: Polimerni lanac koji se sastoji od r kovalentno povezanih segmenata koji su po veličini jednaki molekulama otapala

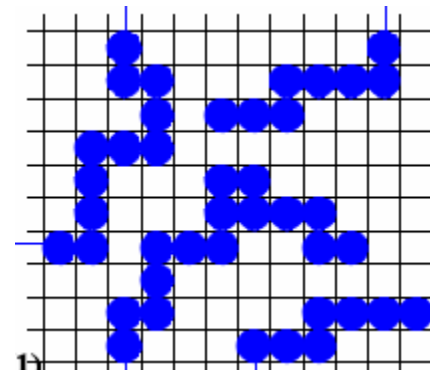
$$r = \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

$V_{m,i}$ -molarni volumen
komponente i



1. Sve polimerne molekule su **fleksibilne i jednake veličine**
2. Kvazikristalinična **rešetka** sastoji se od N_o **mjesta** koja sadrže ili **molekulu otapala** ili **segment** polimernog lanca koji može izmjenjivati mjesto s molekulama otapala
3. $\Delta H_M = 0$
4. Sustav sadrži N_1 **molekulu otapala** i N_2 **polimernih lanaca** koji sadrže r segmenata

$$N_o = (N_1 + rN_2)$$



5. Koordinacijski broj rešetke je z .

Ako je segment polimernog lanca smješten na definirano mjesto, z je broj susjednih mjesta na koje se sljedeći segment može smjestiti

Ukupni broj ćelija u rešetki

$$N_o = (N_1 + rN_2)$$

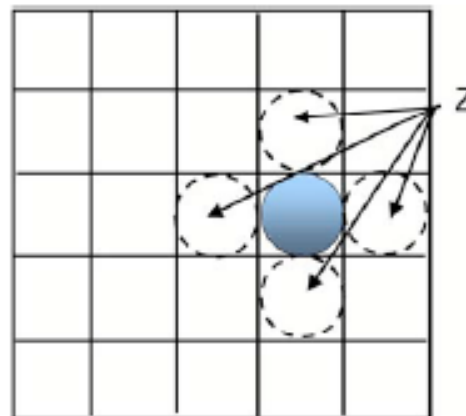
Dodatkom i polimernih molekula u praznu rešetku za $i+1$. molekulu preostaje

$$(N_o - ri)$$

praznih ćelija u koje se može smjestiti

Prvi segment $i+1$ molekule može se smjestiti u bilo koju praznu ćeliju, (na (N_o-ri) načina) međutim **drugi segment** je ograničen na **najbliža susjedna mjesta koja okružuju prvi segment** što se može izraziti koordinacijskim brojem rešetke **z** .

Da je rešetka prazna drugi segment bi se mogao smjestiti (uz pretpostavku da je prvi fiksiran) na **z** načina



Budući da je dio mjesta zauzet, stvaran broj mogućih smještaja drugog segmenta je manji od z .

Neka je p_i vjerojatnost da je susjedna ćelija prazna.

S prihvatljivom aproksimacijom p_i se može izjednačiti

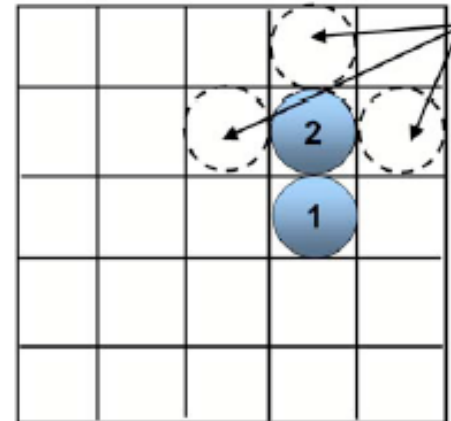
$$p_i = \frac{(N_o - ri)}{N_o}$$

Broj praznih ćelija za smještaj drugog segmenta je

$$z \cdot p_i$$

Treći i svi sljedeći segmenti imaju na raspolaganju

$$(z - 1) p_i \text{ praznih mjesta}$$



Ukupni broj načina na koje se **$i+1$** . molekula može smjestiti u rešetku je

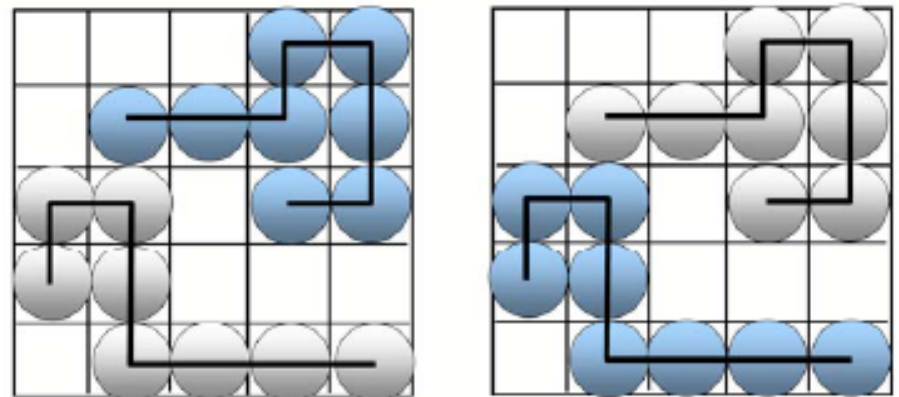
$$W_{(i+1)} = (N_o - ri)z(z-1)^{r-2} \left[(N_o - ri) / N_o \right]^{r-1}$$

Ukupan broj načina za svih N_2 molekula

$$W_1 W_2 \dots W_i \dots W_{N_2} = \prod_{i=1}^{N_2} W_i$$

Sve polimerne molekule su identične-permutacije između polimernih lanaca **ne daju nove načine poretka**-gornji produkt se dijeli s brojem permutacija jednakih molekula

$$W_p = \prod_{i=1}^{N_2} \frac{W_i}{N_2!}$$



Nakon supstitucija,
preuređenja...

$$W_p = \left(\frac{1}{N_2!} \right) \left\{ \frac{(N_o / r)!}{(N_1 / r)!} \right\} \left[\frac{z-1}{N_o} \right]^{N_2(r-1)}$$

Preostale prazne ćelije mogu se popuniti s molekulama otapala-na samo jedan način → $W_s=1$ → nema daljnjeg doprinosa entropiji sustava

Boltzmannova jednačba, Stirlingova relacija....

$$\frac{S_{otop}}{k} = \ln W_p = -N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_o} \right) - N_2 \ln \left(\frac{N_2}{N_o} \right) + N_2 \{ (r-1) \ln(z-1) - (r-1) \}$$

$$\frac{S_{otop}}{k} = -N_1 \ln \left[\frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right] - N_2 \ln \left[\frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right] + N_2 \left\{ (r-1) \ln \frac{(z-1)}{e} + \ln r \right\}$$

Za čisto otapalo

$$N_2 = 0 \quad \text{pa je} \quad S_1 = 0$$

entropija

Za čisti polimer

$$N_1 = 0 \quad \longrightarrow \quad S_2 = kN_2 \left\{ (r-1) \ln \frac{(z-1)}{e} + \ln r \right\}$$

(entropija nasumičnog amorfno
polimera u rešetki bez otapala)

Promjena entropije uslijed miješanja amornog polimera i otapala

$$\Delta S_M = S_{otop} - (S_1 + S_2)$$

$$\Delta S_M = -kN_1 \ln \left[\frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right] - kN_2 \ln \left[\frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right]$$

ϕ_1 Volumni udjeli ϕ_2

$$\phi_i = \frac{n_i V_{m,i}}{V}$$

$$\phi_1 = \frac{n_1 V_{m,1}}{n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2}} = \frac{n_1 V_{m,1}}{n_1 V_{m,1} + n_2 r V_{m,1}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 r}$$

$$\phi_2 = \frac{n_2 V_{m,2}}{n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2}} = \frac{n_2 r V_{m,1}}{n_1 V_{m,1} + n_2 r V_{m,1}} = \frac{n_2 r}{n_1 + n_2 r}$$

$$\Delta S_M = -k \left[N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 \right]$$

Kombinacijska entropija miješana atermalne polimerne otopine

$$\Delta S_M = -k [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2]$$

$$N_i = n_i N_A$$

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= -k [n_1 N_A \ln \phi_1 + n_2 N_A \ln \phi_2] = \\ &= -k N_A [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \end{aligned}$$

$$\Delta S_M = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]$$

Broj molova komponenata

$$\Delta S_{M,id} = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

$$\Delta G_M = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]$$

Zadatak:

Procijenite promjenu kombinacijske entropije pri miješanju 500 g toluena (T) i 500 g polistirena (PS) molekulske mase 100000.

Gustoća toluena je $0,867 \text{ gcm}^{-3}$ a polistirena $1,06 \text{ gcm}^{-3}$

$$M(T)=92 \text{ g/mol}$$

$$n(T)=500\text{g}/92\text{g}\text{mol}^{-1}=5,43 \text{ mol}$$

$$n(\text{PS})= 500\text{g}/100000\text{g}\text{mol}^{-1}=0,005 \text{ mol}$$

$$V_m(T)=V_{m,\text{ref}}=M(T)/\rho(T)=92/0,867=106,1 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$r(\text{PS})=V_m(\text{PS})/V_m(T)= (100000/1,06)/ 106,1=889$$

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 r}$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = \frac{n_2 r}{n_1 + n_2 r}$$

$$\phi(T) = \frac{n(T)}{n(T) + n(\text{PS})r(\text{PS})} = \frac{5,43\text{mol}}{5,43\text{mol} + 0,005\text{mol} \cdot 889} = 0,550$$

$$\phi(\text{PS}) = 0,45$$

$$\Delta S_M = -R [n(T) \ln \phi(T) + n(\text{PS}) \ln \phi(\text{PS})] =$$

$$= -8,314 \text{ J / molK} [5,43\text{mol} \cdot \ln 0,55 + 0,005\text{mol} \cdot \ln 0,45] =$$

$$= 27,022 \text{ J / K}$$

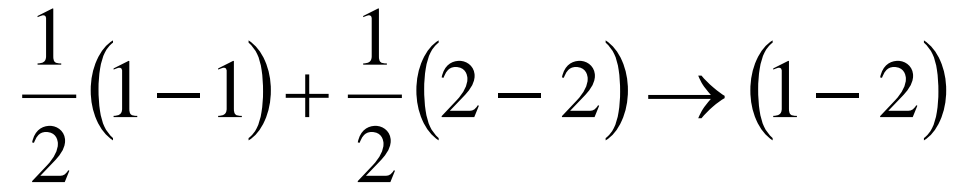
Promjena entalpije pri miješanju

U F-H teoriji rešetke pretpostavljeno je $\Delta H_M=0$

Eksperimenti su pokazali da uslijed miješanja dolazi do energetske promjene

Prema **teoriji regularnih otopina** do promjene dolazi zbog nastajanja **novih kontakata otapalo-polimer (1-2)** koji pri miješanju zamjenjuju neke od (1-1) i (2-2) kontakata koji su prisutni u čistom otapalu i čistom polimeru

To se može razmatrati kao kvazi-kemijski proces

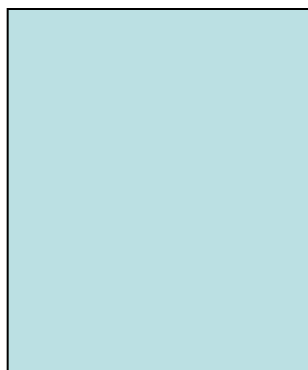


gdje nastajanje kontakta otapalo-polimer zahtijeva najprije kidanje (1-1) i (2-2) kontakata.

Čisto
otapalo

Čisti
polimer

Otopina



+



ϵ_{11}

ϵ_{22}

ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{12}

Razmijenjena energija $\Delta\varepsilon_{12}$ po kontaktu

$$\Delta U_M = \Delta\varepsilon_{12} = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$$

Ako nema promjene volumena pri miješanju ΔU_M može se zamijeniti s ΔH_M . Za q novih (1-2) kontakata

$$\Delta H_M = q\Delta\varepsilon_{12}$$

Broj kontakata može se procijeniti iz modela rešetke.

z -broj kontakata za jedan segment makromolekule

$r \cdot z$ -broj kontakata za makromolekulu

N_2 -broj makromolekula

Ukupan broj 1-2 kontakata :

$$q = r \cdot z \cdot N_2 \cdot \phi_1$$

(Vjerojatnost da je određeno mjesto u susjedstvu polimernog segmenta zauzeto molekulom otapala približno je jednaka volumnom udjelu otapala u otopini.)

$$\Delta H_M = N_2 \phi_1 r z \Delta \varepsilon_{12}$$

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \quad \phi_2 = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

$$\frac{N_1}{\phi_1} = \frac{rN_2}{\phi_2}$$

$$\Delta H_M = N_1 \phi_2 z \Delta \varepsilon_{12}$$

Van Laar

Regularne
otopine

Da bi eliminirali \mathbf{z} definira se bezdimenzijski parameter

$$\chi_1 = \frac{z\Delta\varepsilon_{12}}{kT}$$

FH parameter
interakcije

$$\Delta H_M = kTN_1\phi_2\chi_1$$

Slobodna energija miješanja

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

$$\Delta S_M = -k [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2]$$

$$\Delta G_M = kT [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1 \phi_2 \chi_1]$$

Kombinacijski član

Različitost
kontakta

$$\Delta G_M = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_1]$$

FLORY-HUGGINSOVA JEDNADŽBA

Korisno je prethodnu jednadžbu izraziti preko kemijskih potencijala čistog otapala (μ_1^o) i otapala u otopini (μ_1).

Diferenciranjem **FH** izraza s obzirom na n_1

$$\mu_1 - \mu_1^o = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} = RT \left[\frac{\partial}{\partial n_1} (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_1) \right]$$

dobiva se $\mu_1 - \mu_1^o = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right]$

$$\ln a_1$$

Za idealnu otopinu, u kojoj su otapalo i otopljena tvar jednake veličine i oblika ($r=1$) a $\Delta H_M = 0$ (što znači da je $\chi_1 = 0$) te volumni udjeli jednaki molnim udjelima, prethodna jednačba se svodi na klasičan izraz

$$\mu_1 - \mu_1^o = RT \ln x_1$$

Da bi se zadržao jednostavan oblik prethodne jednačbe i za neidealne otopine umjesto molnog udjela koristi se aktivnost otapala u otopini a_1

$$\mu_1 - \mu_1^o = RT \ln a_1$$

Aktivnost otapala u otopini polimera:

$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2$$

Zadatak:

Kolika je slobodna energija miješanja polistirena molekulne mase $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ s cikloheksanom pri 34°C . Volumni udio polistirena je 0,1.

$$\phi_1 = 0,90 \quad \varphi_1 = 0,7785\text{ g cm}^{-3}$$

$$\phi_2 = 0,10 \quad \varphi_2 = 1,06\text{ g cm}^{-3}$$

$$V_{m,1} = 84\text{ g mol}^{-1} / 0,7785\text{ g cm}^{-3} \cong 108\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

$$V_{m,2} = 10000\text{ g mol}^{-1} / 1,06\text{ g cm}^{-3} \cong 9,43 \cdot 10^3\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

$$\chi_1 = 0,5$$

Za 1cm³ otopine:

$$n_1 = 0,9\text{cm}^3 / 108\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 0,0083\text{mol}$$

$$n_2 = 0,1\text{cm}^3 / 9,43 \cdot 10^3\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 1,06 \cdot 10^{-5}\text{mol}$$

$$\Delta G_M = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_1]$$

$$\begin{aligned} \Delta G_M &= 8,314\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 307\text{K}, [0,0083\text{mol} \ln 0,9 + \\ &+ 1,06 \cdot 10^{-5}\text{mol} \ln 0,1 + 0,0083\text{mol} \cdot 0,1 \cdot 0,5] = \\ &= -1,24\text{J} \end{aligned}$$