

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

Ponavljanje!

$$N_o = (N_1 + rN_2)$$

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

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

$$\Delta H_M = kTN_1\phi_2\chi_1 \quad \chi_1 = \frac{z\Delta\varepsilon_{12}}{kT}$$

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

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

Određivanje Flory-Hugginsovog parametra, χ_1
Iz relativnog tlaka pare

$$\Delta \mu_1 = RT \ln a_1$$

$$\Delta \mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^o}$$

$$\ln \frac{p_1}{p_1^o} = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2$$

Za velike molekulske mase $1/r$ je zanemarivo mali

$$\ln \frac{p_1}{p_1^o} = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2$$

$$\ln \frac{p_1}{p_1^o (1 - \phi_2)} = \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \quad / \quad \phi_2$$

$$\frac{\ln \frac{p_1}{p_1^o (1 - \phi_2)}}{\phi_2} = 1 + \chi_1 \phi_2$$

Mjerenjem p_1/p_1^o za niz koncentracija i prikazivanjem

$$\frac{\ln \frac{p_1}{p_1^o (1 - \phi_2)} - 1}{\phi_2} \quad \text{vs.} \quad \phi_2$$

dobiva se pravac čiji je nagib χ_1

Zadatak:

Mjerenja tlaka para benzenske otopine prirodnog kaučuka molekulske mase $2,5 \cdot 10^5$ pokazala su da aktivnost otapala u otopini za volumni udio polimera 0,25 iznosi 0,989.

Procijenite parametar interakcije χ_1

$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2$$

$$\ln 0,989 = \ln(1 - 0,25) + 0,25 + \chi_1 0,25^2$$

$$\chi_1 = 0,426$$

Iz osmotskog tlaka otopine

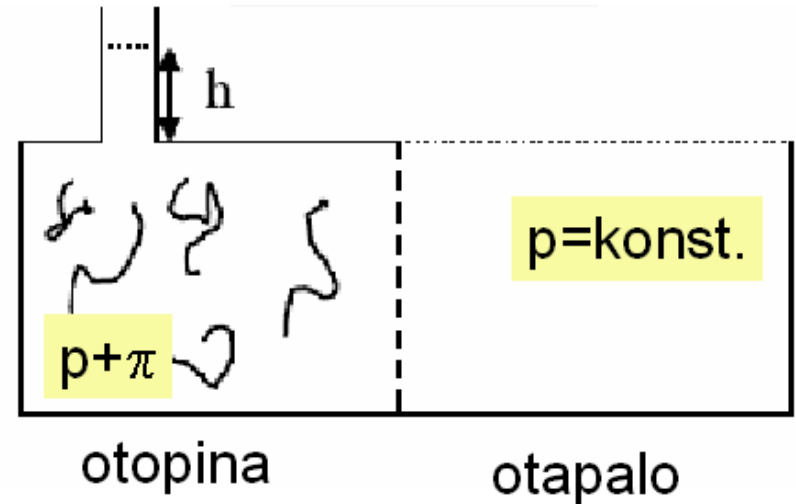
$$\mu_1^o(p) = \mu_1(p + \pi)$$

$$\mu_1^o = \mu_1 + \int_p^{p+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right) dp$$

$$\mu_1^o - \mu_1 = \overline{V_{m,1}} \pi$$

$$\mu_1 - \mu_1^o = -\overline{V_{m,1}} \pi$$

$$\Delta \mu_1 = -\overline{V_{m,1}} \pi$$



$$\Delta\mu_1 = -\pi\overline{V}_{m,1}$$

$$\Delta\mu_1 = RT \ln a_1$$

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}_{m,1}} \ln a_1$$

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}_{m,1}} \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \chi_1\phi_2^2 \right]$$

Razvijanjem logaritamskog člana u Taylorov red

$$\ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \frac{\phi_2^4}{4}$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_{m,1}} \left[-\cancel{\phi_2} - \frac{\phi_2^2}{2} + \left(\cancel{1} - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right]$$

$$\pi = \frac{RT}{V_{m,1}} \left[\frac{\phi_2}{r} + \frac{\phi_2^2}{2} - \chi_1 \phi_2^2 \right]$$

$$\pi = \frac{RT}{V_{m,1}} \left[\frac{\phi_2}{r} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \phi_2^2 \right] \quad / \quad \gamma_2$$

$$\gamma_2 = \phi_2 \cdot \rho_2$$

$$V_{m,i} = \frac{M_i}{\rho_i}$$

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

$$\frac{\phi_2}{r} = \frac{\gamma_2 V_{m,1}}{M_2}$$

$$\phi_2^2 = \frac{\gamma_2^2}{\rho_2^2}$$

$$\frac{\pi}{\gamma_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \cdot \gamma_2$$

$$\frac{\pi}{\gamma_2} = RT \left(\frac{1}{M_2} + A_2 \gamma_2 \right)$$

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right)$$

IDEALNO (“ θ ”) OTAPALO: $A_2=0$; $\chi_1=1/2$

DOBRO OTAPALO: $A_2>0$; $\chi_1<1/2$

LOŠE OTAPALO : $A_2<0$; $\chi_1>1/2$

$$\chi_1 = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \overline{V}_{m,1}}{RT}$$

Zadatak:

Na temelju rezultata mjerenja osmotskog tlaka otopina polistirena molekulske mase $1,6 \cdot 10^6$ pri 22°C , određeni su drugi virijalni koeficijenti:

$2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ u dikloretanu

$-0,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ u cikloheksanu.

Odredite Flory-Hugginsov parametar interakcije za sustav polimer-otapalo.

Termodinamički gledano koje je otapalo bolje za polistiren?

Gustoća polistirena je $1,05 \text{ g cm}^{-3}$, dikloretana $1,24 \text{ g cm}^{-3}$,

a cikloheksana $0,77 \text{ g cm}^{-3}$.

- $M(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 84 \text{ g mol}^{-1}$

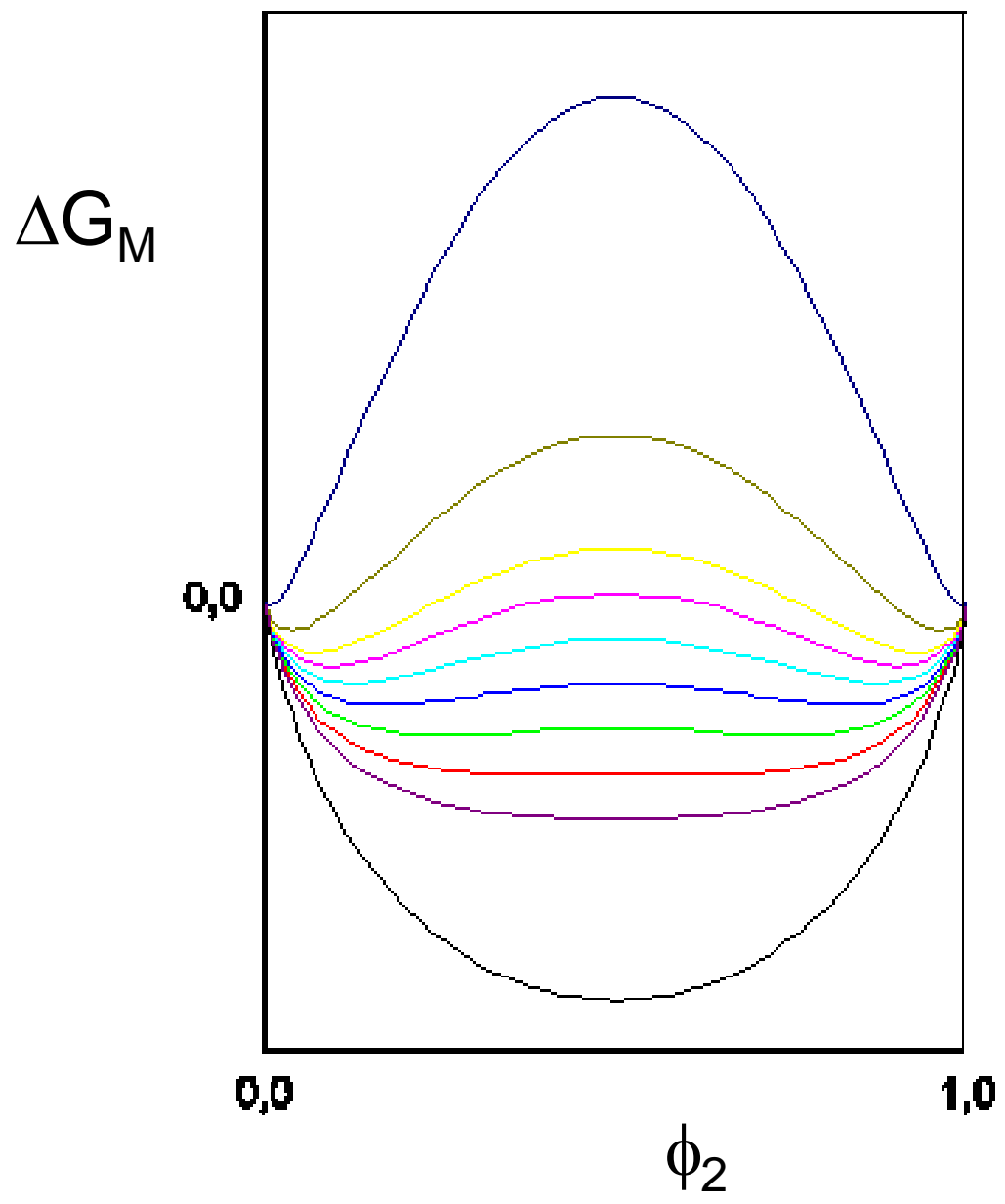
$$M(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) = 99 \text{ g mol}^{-1}$$

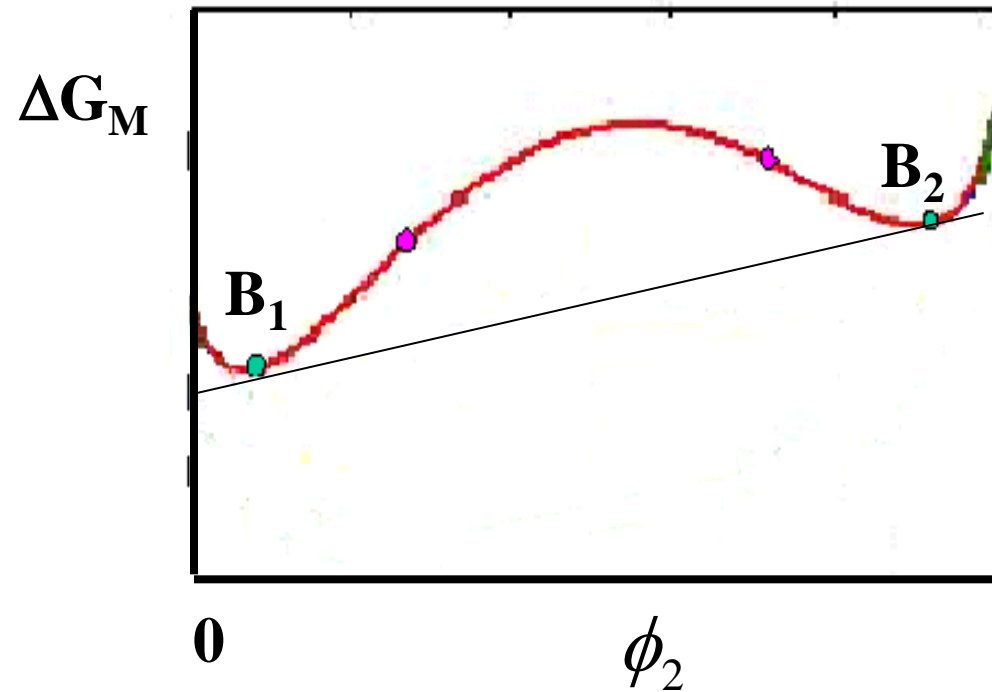
$$\chi_1 = \frac{1}{2} - \frac{A_2 M_1 \rho_2^2}{\rho_1}$$

$$\chi_1 = \frac{1}{2} - \frac{2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2} \cdot 99 \text{ g mol}^{-1} (1,05 \text{ g cm}^{-3})^2}{1,24 \text{ g cm}^{-3}} = 0,475$$

$$\chi_1 = \frac{1}{2} - \frac{(-0,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}) \cdot 84 \text{ g mol}^{-1} (1,05 \text{ g cm}^{-3})^2}{0,77 \text{ g cm}^{-3}} = 0,504$$

Bolje otapalo je dikloretan.





$\Delta G_M < 0$, ali to nije dovoljan uvjet da polimerna otopina ostane homogena

Točke B_1 i B_2 : $\mu_1^I = \mu_1^{II}$
 $\mu_2^I = \mu_2^{II}$

Zadatak:

Polimerna otopina lagano je hlađena do pojave fazne separacije.

Volumni udjeli polimera u dvije koegzistentne ravnotežne faze iznose 0,01 i 0,89.

Korištenjem Flory-Hugginsovog izraza za $\Delta\mu_1$

i uvjeta fazne ravnoteže: $\Delta\mu_1^I = \Delta\mu_1^{II}$

odredite vrijednost Flory-Hugginsovog parametra interakcije za uvjet fazne separacije.

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

Za većinu polimera r je dovoljno velik broj tako da vrijedi

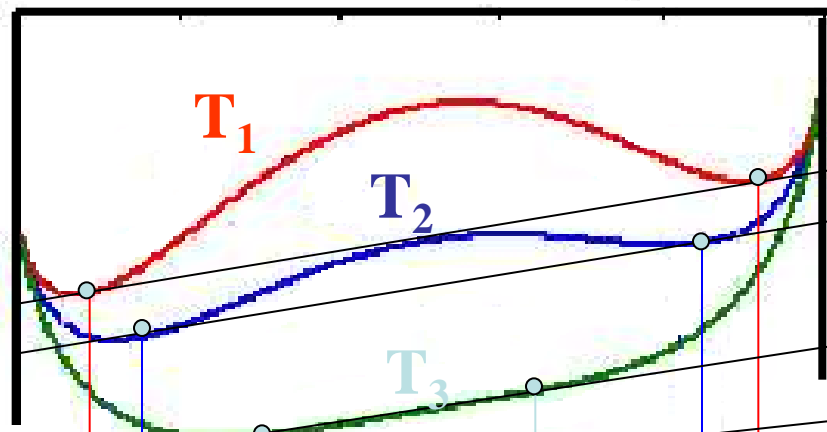
$$\left(1 - \frac{1}{r}\right) \approx 1$$

$$\ln(1 - \phi_2^I) + \phi_2^I + \chi (\phi_2^I)^2 = \ln(1 - \phi_2^{II}) + \phi_2^{II} + \chi (\phi_2^{II})^2$$

$$\ln(1 - 0,01) + 0,01 + \chi (0,01)^2 = \ln(1 - 0,89) + 0,089 + \chi (0,89)^2$$

$$\chi = 1,663$$

ΔG_M



T_1

T_2

T_3

Kritična
točka

Temperatura

T_3

T_2

T_1

binodala

0

ϕ_2

1

Kritična točka:

(konvergencija točaka B_1, B_2 , i točaka infleksije u jednu točku)

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial \phi_2^3}\right)_{p,T} = 0$$

Primjenom ovih kriterija na FH
jednadžbu dolazi se do kritičnih uvjeta za
faznu separaciju

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

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

$$\phi_{2,kr} = \frac{1}{1+r^{1/2}} \cong \frac{1}{r^{1/2}}$$

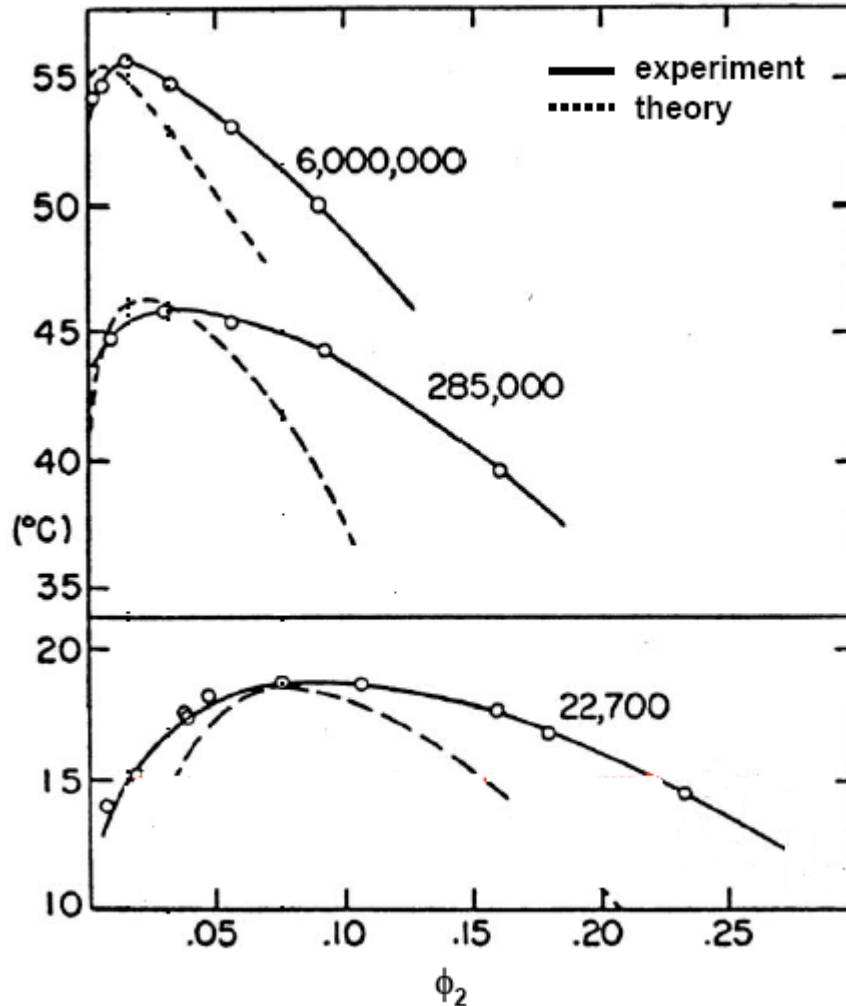
za $r \approx 10^4$, $\phi_{2,kr} \approx 0,01$

$$\chi_{1,kr} = \frac{(1+r^{1/2})^2}{2r} = \frac{1}{2} + \frac{1}{r^{1/2}} + \frac{1}{2r} \cong \frac{1}{2} + \frac{1}{r^{1/2}}$$

$$r \rightarrow \infty$$

$$\chi_1 \rightarrow 1/2$$

Raspodjela i veličina molekulskih masa znatno utječu na položaj kritične točke i na kompozicijsku ovisnost binodale.



Nedostaci FH teorije:

- ne predviđa dobro ponašanje razrijeđenih polimernih otopina (zanemaruje činjenicu da se makromolekule ponašaju kao izolirana polimerna klupka između kojih se nalaze međuprostori ispunjeni čistim otapalom)-
lokalna koncentracija nije jednaka ukupnoj koncentraciji.
- doprinos **specifičnih interakcija** entropiji nije uzet u obzir
- FH parametar međudjelovanja χ_1 , obratno je razmjeran **temperaturi-predviđanje isključivo sustava s gornjom kritičnom temperaturom**

Sustavi s gornjom kritičnom temperaturom:

Celulozni acetat-tetrakloretan

Celulozni acetat-kloroform

Poliizobutilen-benzen

Polistiren-cikloheksan

U brojnim polimernim otopinama mješljivost komponenata se poboljšava sa sniženjem temperature (zagrijavanjem dolazi do fazne separacije)-**sustavi s donjom kritičnom temperaturom.**

Ovakvo ponašanje pokazuju sustavi s jakim vodikovim vezama između komponenata (zagrijavanjem ove veze se kidaju).