

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των διαλυμάτων των μακρομορίων. Η γνώση της διαλυτότητας και των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς διαλύτη θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε τις αρχές που διέπουν πολλές τεχνικές χαρακτηρισμού όπως η οσμομετρία, η σκέδαση του φωτός, η ιξωδομετρία, η χρωματογραφία πηκτώματος, κλπ, καθώς επίσης και ποικίλες εφαρμογές βασιζόμενες στα μακρομοριακά διαλύματα (κλασματοποίηση).

Ιδανικά μακρομοριακά διαλύματα

Κανονικά μακρομοριακά διαλύματα

Πραγματικά μακρομοριακά διαλύματα

Η κλασική Θερμοδυναμική αγνοεί τις λεπτομέρειες της δομής της ύλης

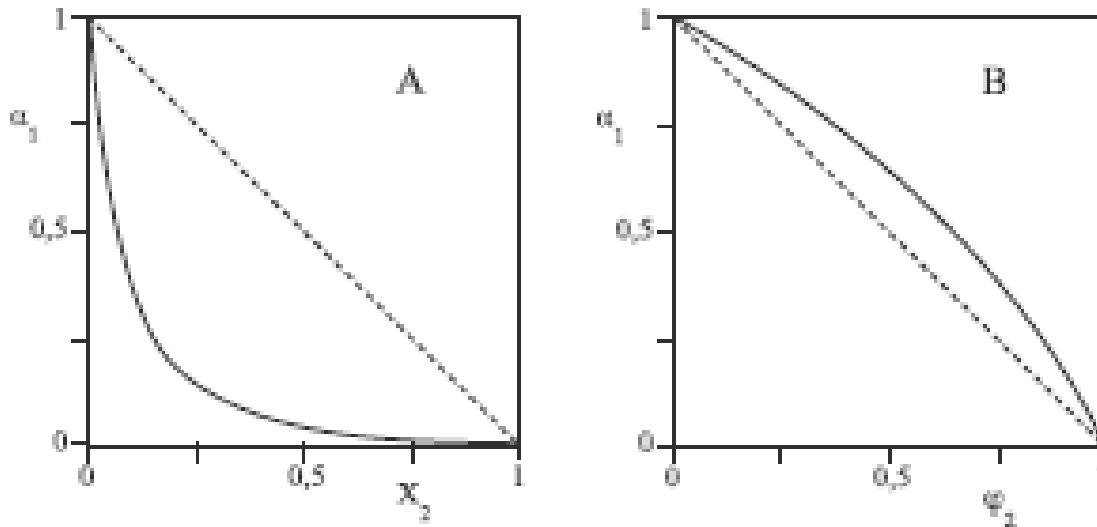
Η στατιστική Θερμοδυναμική λαμβάνει υπόψη τη δομή σε ατομικό/μοριακό επίπεδο

Στην περίπτωση των **μακρομορίων**, λόγω της τεράστιας διαφοράς μεγέθους πολυμερούς διαλύτη, η κατανόηση πολλών φαινομένων απαιτεί τη στατιστική, μοριακή θεώρηση της Θερμοδυναμικής

Στατιστική θεωρία των μακρομοριακών διαλυμάτων των Flory και Huggins

Γιά τα διαλύματα στα οποία η εν διαλύσει ουσία είναι μία μακρομοριακή ένωση, οι αποκλίσεις από τον **νόμο του Raoult** είναι πάρα πολύ μεγάλες. Ο νόμος των ιδανικών διαλυμάτων δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση συγκρίσεως για τα μακρομοριακά διαλύματα.

$$\alpha = K x \quad K=1$$



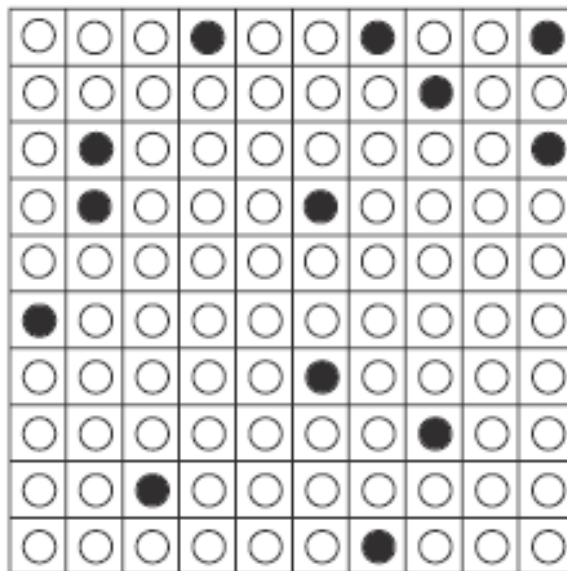
Βασική αρχή της θεωρίας των Flory και Huggins είναι η χρησιμοποίηση της κατ' όγκο σύστασης αντί της γραμμομοριακής αναλογίας.

Στοιχεία στατιστικής θερμοδυναμικής

Ιδανικά διαλύματα

Η ανάμιξη δύο υγρών (1,2) κατά τη λήψη ενός ιδανικού διαλύματος, λαμβάνει χώρα χωρίς μεταβολή του όγκου και χωρίς θερμικό αποτέλεσμα.

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_2 = \text{όγκο κελιού}$$



$$\Delta H = 0$$

Η εναλλαγή των σφαιρών στις θέσεις του δικτύου γίνεται χωρίς ενεργειακό αποτέλεσμα.

Η ανάμιξη έχει μόνο εντροπικό αποτέλεσμα.

Εντροπία αναμίξεως

Boltzmann

$$S = K \ln \Omega \quad (1)$$

Ω ο αριθμός των μικροσκοπικών μορφών που παρουσιάζουν την ίδια μακροσκοπική κατάσταση

$$\Omega = \frac{n!}{n_1! n_2!}$$

n_1, n_2 αριθμός μορίων και $n = n_1 + n_2$

Μη διακριτά μόρια
(όλα τα 1 ή 2 είναι όμοια)

$$S = k \ln \frac{n!}{n_1! n_2!} \quad \text{Συνολικός αριθμός συνδυασμών} \quad (2)$$

Προσέγγιση *Stirling*

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (3)$$

$$S = K(n \ln n - n - n_1 \ln n_1 + n_1 - n_2 \ln n_2 + n_2) \quad (4)$$

Μεταβολή εντροπίας αναμίξεως

$$\Delta S = S - S_1 - S_2 \quad S_1 = 0 \quad S_2 = 0$$

Για κάθε καθαρό συστατικό

$$\Delta S = K[(n_1 + n_2) \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2]$$

$$\Delta S = K(n_1 \ln n + n_2 \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2)$$

$$\Delta S = -K \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n} + n_2 \ln \frac{n_2}{n} \right)$$

$$\Delta S = -K(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$R = kN_{av}$$

$$\Delta S_m = -R(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (5)$$

N_1, N_2 αριθμός γραμμομορίων

ΔS_m εκφρασμένη σε mol

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΙΞΕΩΣ (ιδανικών δ/των)

$$\Delta S = -K \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n} + n_2 \ln \frac{n_2}{n} \right)$$

ανά μόριο

$$\Delta S = -K \left(\frac{n_1}{n} \ln \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} \ln \frac{n_2}{n} \right)$$

δαιρούμε με n

ανά θέση πλέγματος

$$\Delta S = -K(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

(6)

ανά μόριο

$\times N_A$

$$\Delta S_m = -KN_A \left(\frac{n_1}{n} \ln \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} \ln \frac{n_2}{n} \right)$$

ανά mol

$$\Delta S_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

(7)

τιμές $x_1, x_2 < 1$

$$\Delta S_m > 0$$

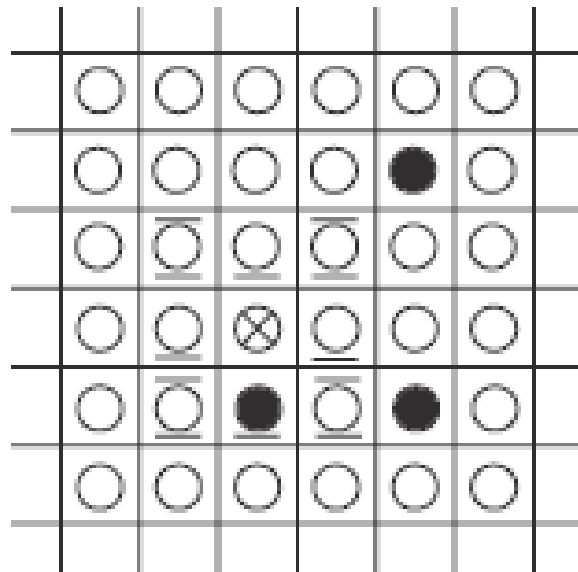
Ευνοεί αυθόρμητη ανάμιξη

Κανονικά διαλύματα

Αντίθετα με τα ιδανικά διαλύματα, κατά την ανάμιξη ουσιών και τη λήψη κανονικών διαλυμάτων έχουμε συνήθως θερμικό αποτέλεσμα

$$\Delta H \neq 0$$

Η ενεργειακή μεταβολή είναι μικρή και δεν επηρεάζει την ΔS_m

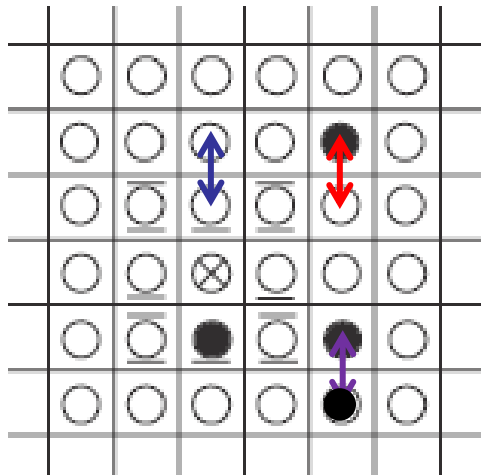


Οι προκαλούσες την ενθαλπία ανάμιξης αλληλεπιδράσεις οφείλονται μόνο σε αυτές των πρώτων γειτόνων **Z**

Κανονικά διαλύματα

w_{11} w_{22} η ενέργεια αλληλεπίδρασης δύο μορίων της ουσίας 1 η 2
 Είναι αρνητικές διότι τα μόρια έλκονται μεταξύ τους (δυνάμεις διασποράς)

w_{12} η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ 1 και 2



Οι ενθαλπίες των καθαρών συστατικών

$$H_1^0 = \left(\frac{1}{2} \right) n_1 z w_{11}$$

(8)

$$H_2^0 = \left(\frac{1}{2} \right) n_2 z w_{22}$$

Διότι κάθε μόριο έχει z πρώτους γείτονες και άρα z αλληλεπιδράσεις
 και δια 2 διότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης αναφέρεται σε ζεύγη μορίων

Κανονικά διαλύματα

Στο μίγμα των μορίων 1,2 η τοποθέτηση είναι εντελώς τυχαία

Η πιθανότητα να καταλαμβάνεται μία γειτονική θέση από μόρια 1 ή 2 δίνεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα

$$H_m = \frac{1}{2} n_1 z \left(\frac{n_1}{n} \right) w_{11} + \frac{1}{2} n_1 z \left(\frac{n_2}{n} \right) w_{12} + \frac{1}{2} n_2 z \left(\frac{n_2}{n} \right) w_{22} + \frac{1}{2} n_2 z \left(\frac{n_1}{n} \right) w_{12} \quad (9)$$

$$H_m = \frac{1}{2} z \left[n_1 \left(\frac{n_1}{n} w_{11} + \frac{n_2}{n} w_{12} \right) + n_2 \left(\frac{n_2}{n} w_{22} + \frac{n_1}{n} w_{12} \right) \right] \quad (10)$$

Μεταβολή ενθαλπίας αναμίξεως

$$\Delta H_m = H_m - H_1^0 - H_2^0$$

$$\Delta H_m = \frac{1}{2} z \left[n_1 \left(\frac{n_1}{n} w_{11} + \frac{n_2}{n} w_{12} \right) + n_2 \left(\frac{n_2}{n} w_{22} + \frac{n_1}{n} w_{12} \right) \right] - \frac{1}{2} z (n_1 w_{11} + n_2 w_{22}) \quad (11)$$

$$\Delta H_m = \frac{1}{2} z \left[w_{12} \left(\frac{n_1 n_2}{n} + \frac{n_2 n_1}{n} \right) + w_{11} \left(\frac{n_1 n_1}{n} - n_1 \right) + w_{22} \left(\frac{n_2 n_2}{n} - n_2 \right) \right] \quad (12)$$

$$\Delta H_m = \frac{1}{2} z \left[2w_{12} \left(\frac{n_1 n_2}{n} \right) - w_{11} \left(\frac{n_1 n_2}{n} \right) - w_{22} \left(\frac{n_1 n_2}{n} \right) \right] \quad (13)$$

Κανονικά διαλύματα

$$\Delta H_m = \frac{n_1 n_2}{n} z \left(w_{12} - \frac{w_{11}}{2} - \frac{w_{22}}{2} \right) \quad (14)$$

$$\frac{1}{2} [1 - 1] + \frac{1}{2} [2 - 2] = [1 - 2]$$

Η δημιουργία των επαφών 1-2 μοιάζει με χημική αντίδραση

Ενέργεια ανταλλαγής

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2} w_{11} - \frac{1}{2} w_{22}$$

Η (14) γίνεται

$$\Delta H_m = z \frac{n_1 n_2}{n} \Delta w$$

(15)

$$n_1 z \frac{n_2}{n}$$

εναλλακτικά

$$\Delta H_m = Q \Delta w$$

Όπου Q ο αριθμός επαφών 1-2

Ενθαλπία αναμίξεως των κανονικών διαλυμάτων

Κανονικά διαλύματα

$$\Delta H_m = z \frac{n_1 n_2}{n} \Delta w$$

$$\Delta H_m = z n_1 x_2 \Delta w \quad (16)$$

$$\Delta H_m = n z x_1 x_2 \Delta w \quad (17)$$

$$\Delta H_m = (n_1 + n_2) z x_1 (1 - x_1) \Delta w$$

(17) δια n → $\Delta H_m = z \Delta w x_1 x_2 \quad (18) \quad \text{ανά μόριο}$

πολλαπλασιάζουμε
διαιρούμε με n

$$\begin{aligned} x_1 &= n_1/n \\ x_2 &= n_2/n \\ x_1 + x_2 &= 1 \end{aligned}$$

ή

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

από (6) και (18)

Ελεύθερη ενέργεια αναμείξεως

$$\Delta G_m = kT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + z \Delta w x_1 x_2 \quad (19) \quad \text{ανά μόριο}$$

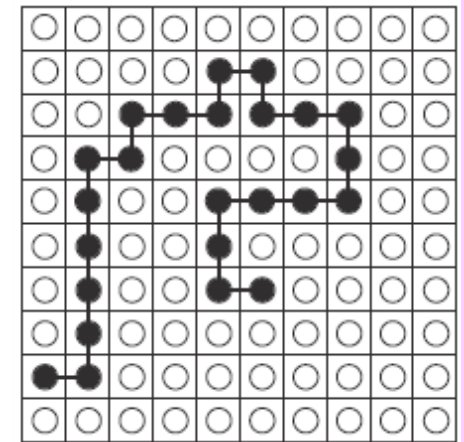
Θεωρία των Flory και Huggins για τα μακρομοριακά διαλύματα.

Εντροπία ανάμιξης αθερμικών διαλυμάτων

($\Delta H_m=0$) αθερμικά ιδανικά διαλύματα

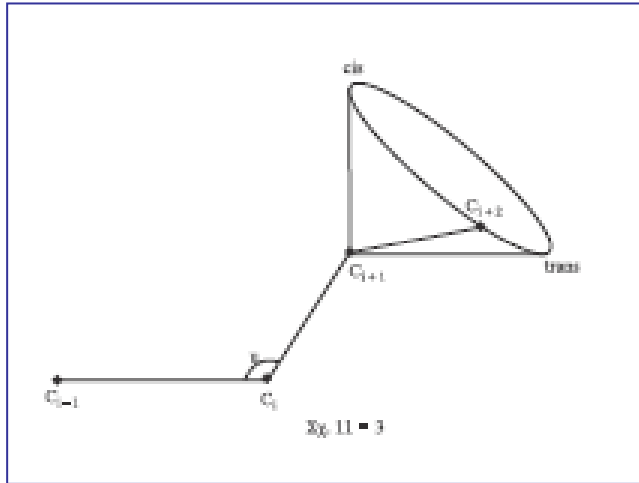
Παραδοχές

- Οι θέσεις ή τα κελιά του δικτύου μπορούν να περιέχουν ή ένα μόριο διαλύτη ή ένα μονομερές στοιχείο της αλυσίδας.
- Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών μονομερών στοιχείων της αλυσίδας είναι ίση με την απόσταση μεταξύ δύο μορίων του διαλύτη.



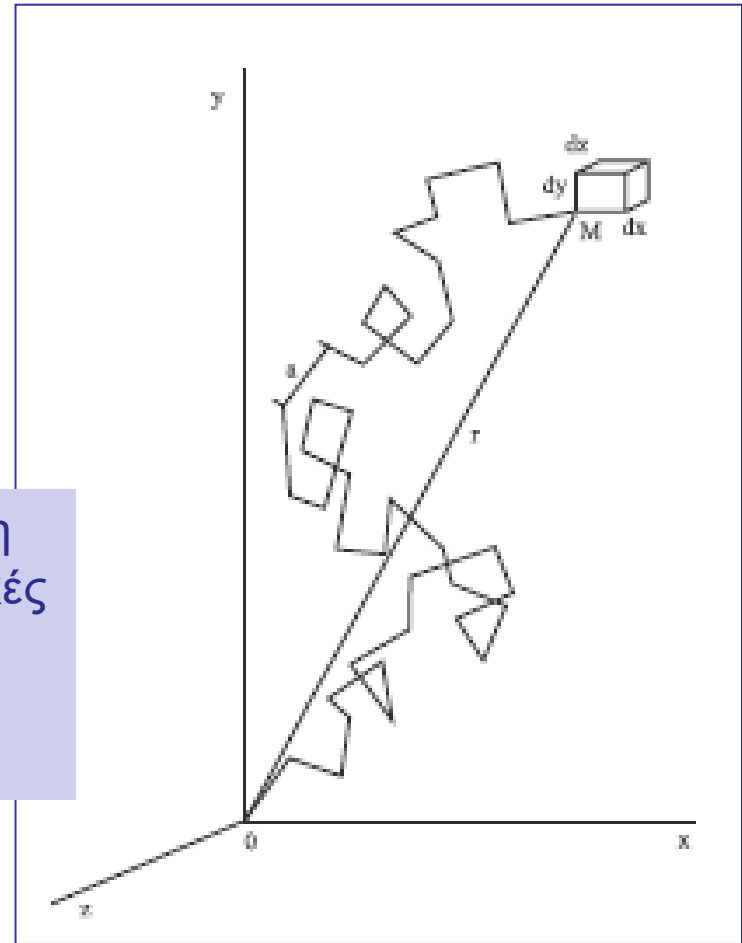
Οι διαστάσεις ενός μορίου διαλύτη είναι ίσες προς τις διαστάσεις ενός μονομερούς στοιχείου της αλυσίδας.

Σχηματισμοί μακρομοριακών αλυσίδων

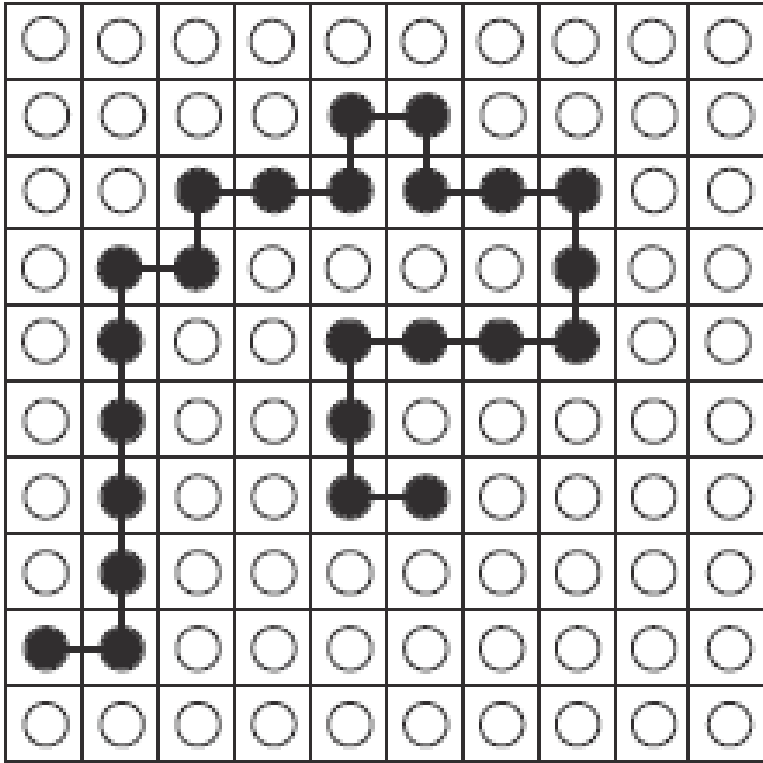


Λόγω των περιστροφών των δεσμών C-C στη βάση του κώνου του σθένους οι μακρομοριακές αλυσίδες λαμβάνουν πλήθος διαμορφώσεων στο χώρο οι οποίες εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις με τον διαλύτη.

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΕΩΣ



Θεωρία δικτύου



n_0 : συνολικός αριθμός θέσεων δικτύου

x : αριθμός θέσεων του δικτύου οι οποίες κατέχονται από τα μονομερή στοιχεία μιας αλυσίδας

n_1 : αριθμός μορίων διαλύτη

n_2 : αριθμός μορίων πολυμερούς

V_1 : όγκος μιας θέσεως του δικτύου μορίου διαλύτη ή μονομερούς στοιχείου

V_2 : όγκος ενός μορίου πολυμερούς

κατ' όγκο κλάσματα

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} = \frac{n_1}{n_0} \quad \varphi_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} = \frac{xn_2}{n_0}$$

Βαθμός πολυμερισμού $x = \frac{V_2}{V_1}$ (20)

$$n_0 = n_1 + xn_2 \quad (21)$$

Εντροπία του συστήματος: αριθμός των δυνατών συνδυασμών ή τρόπων τοποθέτησεως των n_2 μορίων του πολυμερούς στο δίκτυο .

Εύρεση του αριθμού των δυνατών τοποθετήσεων της **$i + 1$ αλυσίδας** στο δίκτυο, στο οποίο έχουν ήδη τοποθετηθεί i αλυσίδες.

Τοποθέτηση του **πρώτου** μονομερούς στοιχείου

αριθμός θέσεων μη κατεχομένων
από τα μονομερή i αλυσίδων

$$n_0 - xi \quad (22)$$

Πιθανότητα να βρούμε μία θέση του δικτύου κατεχομένη από τα μονομερή στοιχεία των **i μακρομορίων, f_i**

$$f_i = \frac{\text{αριθμός κατεχόμενων θέσεων}}{\text{συνολικός αριθμός θέσεων}} = \frac{x i}{n_0} \quad (23)$$

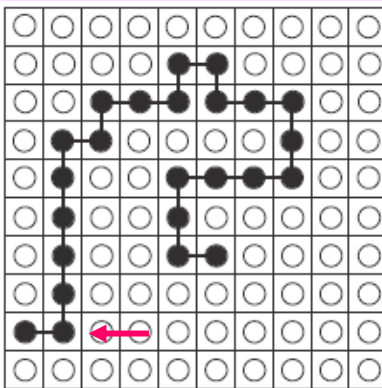
Μη κατεχόμενη
από τα μονομερή
των i αλυσίδων

$$1 - f_i \quad (24)$$

$$\xrightarrow{(23)} 1 - f_i = \frac{n_0 - xi}{n_0} \quad (25)$$

Πιθανότητα f_i λαμβάνεται κατά προσέγγιση, σταθερή, κατά την τοποθέτηση όλων των μονομερών στοιχείων της $i+1$ αλυσίδας.

Ο αριθμός των δυνατών τοποθετήσεων του **δευτέρου** μονομερούς στοιχείου

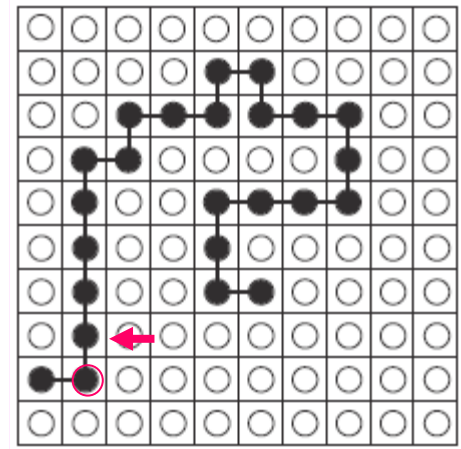


$$z(1 - f_i) \quad (26)$$

Του τρίτου μονομερούς στοιχείου

$$(z-1)(1-f_i)$$

Μια θέση από τους πρώτους γείτονες του πρώτου μονομερούς είναι ήδη κατειλημμένη



Και για τα επόμενα μονομερή στοιχεία $(z-1)(1-f_i)$

Αριθμός διαφορετικών τρόπων τοποθέτησως x μονομερών $i+1$ αλυσίδας

$$v_{i+1} = \underbrace{(n_0 - xi)}_1 z \underbrace{(1 - f_i)}_2 \underbrace{(z - 1)}_3 \underbrace{(1 - f_i)}_4 \underbrace{(z - 1)}_5 \underbrace{(1 - f_i)}_6 \dots \underbrace{(z - 1)}_{x-3} \quad (27)$$

$$v_{i+1} = (n_0 - xi) z (z - 1)^{x-2} (1 - f_i)^{x-1} \quad (28)$$

$$1 - f_i = \frac{n_0 - xi}{n_0}$$

$$z(z-1)^{x-2} \approx (z-1)^{x-1}$$



$$v_{i+1} = (n_0 - xi)^x \left(\frac{z-1}{n_0} \right)^{x-1}$$

(29)

Συνολικός αριθμός τοποθετήσεων

Για διακριτά μακρομόρια
έχουμε το γινόμενο για n_2 αλυσίδες

$$\prod_{i=1}^{n_2} v_{i+1} \quad (30)$$

Τα μακρομόρια όμως είναι ίδια.
Άρα στην (30) περιλαμβάνεται
ο αριθμός των τοποθετήσεων Ω
για τα μη διακριτά μακρομόρια

$$\prod_{i=1}^{n_2} v_{i+1} = n_2! \Omega \quad (31)$$

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} v_{i+1} \quad (32)$$

$$S = K \ln \Omega = K \ln \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} v_{i+1} \quad (33)$$

$$v_{i+1} = (n_0 - xi)^x \left(\frac{z-1}{n_0} \right)^{x-1} \xrightarrow{\text{τέχνασμα}} v_{i+1} = \left\{ \frac{(n_0 - xi)!}{[n_0 - x(i+1)]!} \right\} \left(\frac{z-1}{n_0} \right)^{x-1} \quad (34)$$

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} v_{i+1}$$

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \left(\frac{z-1}{n_0} \right)^{n_2(x-1)} \prod_{i=1}^{n_2} \frac{(n_0 - xi)!}{[n_0 - x(i+1)]!}$$

Για αραιά διαλύματα

$$\Omega = \left\{ \frac{n_0!}{n_1! n_2!} \right\} \left(\frac{z-1}{n_0} \right)^{n_2(x-1)} \quad (35)$$



κατά προσέγγιση γίνεται

$$\ln \Omega = \ln \left\{ \frac{n_0!}{n_1! n_2!} \right\} + n_2(x-1) \ln \left(\frac{z-1}{n_0} \right)$$

Εφαρμόζουμε την προσέγγιση
 $[l \ln n! = n \ln n - n]$

$$S = -K \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_0} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_0} - n_2(x-1)(1 - \ln(z-1)) \right] \quad (36)$$

Το μίγμα πολυμερές + διαλύτης γίνεται σε δύο στάδια:

πρώτο στάδιο από κρυσταλλικό μετατρέπεται σε άμορφο.

δεύτερο στάδιο δημιουργείται μίγμα άμορφο πολυμερές/διαλύτης

Τιμή της εντροπίας του άμορφου πολυμερούς εντροπία **αποπροσανατολισμού** (S_2)

$$\begin{array}{l} \mathbf{S (36)} \text{ για } \mathbf{n_1=0} \\ \xrightarrow{\text{τότε } \mathbf{n_0=xn_2}} \end{array} S_2 = -K \left[n_2 \ln \frac{1}{x} - n_2(x-1)(1 - \ln(z-1)) \right] \quad (37)$$

$$\Delta S_m^* = [\text{εντροπία μίγματος, άμορφο πολυμερές+ διαλύτης}] -$$

$$-[\text{εντροπία άμορφου πολυμερούς}] - [\text{εντροπία διαλύτη=0}]$$

$$\Delta S_m^* = S - S_1 - S_2 \quad \Delta S_m^* = -K \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_0} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_0} - n_2 \ln \frac{1}{x} \right] \quad (37')$$

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΕΩΣ

(37') →

$$\Delta S_m^* = -K \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_0} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_0} \right) \quad (38)$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} = \frac{n_1}{n_0}$$

$$\varphi_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} = \frac{xn_2}{n_0}$$

$$\Delta S_m^* = -K(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$

(39) **μακρομόρια**

δαιρούμε
με n_0

ανά κελί

$$\Delta S_m^* = -K \left(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x} \ln \varphi_2 \right)$$

$$\Delta S = -K(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

μικρά μόρια

Το x είναι πολύ μεγάλο, γι'αυτό η ΔS στα μακρομόρια είναι πολύ μικρή

Η (39) γίνεται
πολλαπλ./δαιρω με N_{av}

$$\Delta S_m^* = -R(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2)$$

σε mol (40)

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΕΩΣ (πιο σύντομος δρόμος)

- Θεωρώ τη διαμόρφωση του πολυμερούς σε τήγμα και σε δ/μα ίδια. Άρα υπάρχει μόνο αυξημένη πιθανότητα τοποθέτησης του κέντρου μάζας.
- Το πολυμερές καταλαμβάνει xn_2 θέσεις άρα οι πιθανές τοποθετήσεις του κέντρου μάζας θα είναι ανάλογη του xn_2 . Για ολόκληρο το μίγμα οι πιθανές θέσεις θα είναι ανάλογες ως προς n_1+xn_2 .
- Ακόμη ισχύει ότι $n_0=n_1+xn_2$ σε όλο το μίγμα.

Boltzmann

$$S = K \ln \Omega$$



Για μια πολυμερική αλυσίδα θα ισχύει:

$$\Delta S_{n_2} \sim k \ln(n_1 + xn_2) - k \ln xn_2 = -k \ln \varphi_2 \quad (1)$$



Ομοίως για κάθε μόριο δ/τη:

$$\Delta S_{n_1} = -k \ln \varphi_1 \quad (2)$$

Πολ/ζω με αριθμό moles
κάθε είδους και προσθέτω
τις (1) και (2)

$$\Delta S_m^* = -R(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2)$$

σε mol (40)

Για πολυμερή με μοριακή διασπορά

$$\Delta S_m^* = -K \left(n_1 \ln \phi_1 + \sum_i n_i \ln \phi_i \right) \quad (41)$$
$$\sum_i \phi_i = \phi_2 = 1 - \phi_1$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S_m^* = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$



$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (42)$$

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΝΑΜΙΞΕΩΣ
αθερμικών διαλυμάτων ($\Delta H=0$)

Κανονικά μακρομοριακά διαλύματα

Τα κανονικά διαλύματα παρουσιάζουν μία εντροπία αναμίξεως ίση με αυτή την οποία υπολογίζουμε θεωρώντας τα διαλύματα ως ιδανικά και μία ενθαλπία αναμίξεως η οποία είναι σχετικά μικρή. Η οποία εκφράζει τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων.

ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΑΝΑΜΙΞΕΩΣ

Κάθε μονομερές στοιχείο της αλυσίδας δρα ανεξάρτητα των γειτονικών του στοιχείων (προηγούμενου και επόμενου) κατά τις αλληλεπιδράσεις του με τα μόρια του διαλύτη.

Για τα μικρά μόρια βρήκαμε

$$\Delta H_m = Q\Delta w$$

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}w_{11} - \frac{1}{2}w_{22}$$

αριθμός επαφών 1-2, Q , μεταξύ των μονομερών στοιχείων των μακρομορίων και των μορίων του διαλύτη

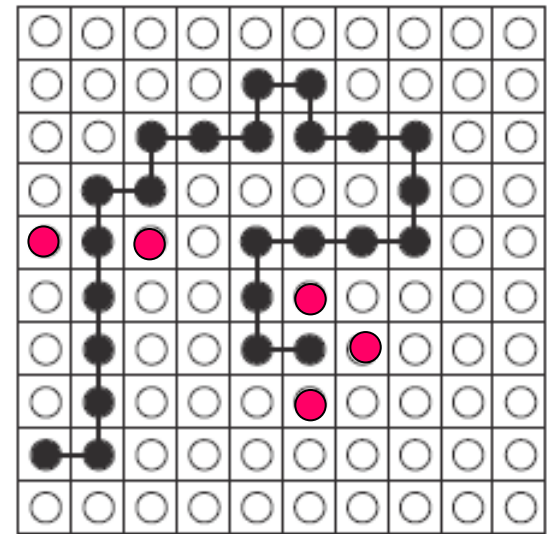
Το σύνολο των x μονομερών στοιχείων μιας αλυσίδας θα έχει $x(z-2) + 2$ πρώτους γείτονες ή κατά προσέγγιση $x(z-2)$

αριθμός επαφών 1-2 μιας αλυσίδας

$$x(z-2) \frac{n_1}{n_0} \quad (43)$$

Για n_2 αλυσίδες

$$x(z-2)n_2 \frac{n_1}{n_0} \quad (44)$$



$$\Delta H_m = Q \Delta w$$

$$\Delta H_m = (z-2) x n_2 \frac{n_1}{n_0} \Delta w \quad (45)$$

Δεδομένου ότι $\varphi_2 = \chi n_2/n_0$

$$\Delta H_m = (z - 2) \Delta w \varphi_2 n_1 \quad (46)$$

Ο Flory εξίσωσε την τιμή του μεγέθους $(z-2) \Delta w$ προς $kT\chi$ και ονόμασε το χ **παράμετρο αλληλεπιδράσεως**.

χ εκφράζει την ενέργεια αλληλεπιδράσεως ανά μόριο διαλύτη διαιρεμένη με kT .

$$\chi = (z - 2) \Delta w / kT$$

Με άλλα λόγια, χ είναι το κλάσμα του kT που πρέπει να πληρώσουμε ώστε να ανταλλάξουμε ένα μόριο διαλύτη με ένα μονομερές.

Η παράμετρος αλληλεπιδράσεως, χ , χαρακτηρίζει ένα ζευγάρι πολυμερές/διαλύτη. Επειδή η $\Delta w \geq 0$ η χ παίρνει τιμές ≥ 0 στη θεωρία Flory-Huggins κανονικών διαλυμάτων.

$$\xrightarrow{(46)} \quad \boxed{\Delta H_m = kT\chi\varphi_2 n_1} \quad (47) \quad \boxed{\Delta H_m = kT\chi\varphi_2 \varphi_1} \quad \text{ανά θέση}$$

$$\text{ή } \chi = (z - 2) \Delta w / RT$$

$$\boxed{\Delta H_m = RT\chi\varphi_2 N_1} \quad (48)$$

$$\chi = (z - 2) \Delta w / kT$$

Για τις αλληλεπιδράσεις London (διασποράς), οι οποίες προκαλούνται από αυθόρμητες διπολικές διακυμάνσεις σε ένα μόριο που επιβάλλει ένα δίπολο σε ένα άλλο, η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι

$$w_{ij} \sim -\alpha_i \alpha_j / r_{ij}^6$$

πολωσιμότητες / απόσταση

Δικαιολογεί αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρώτων γειτόνων

Κανόνας
Ανάμειξης
Berthelot

$$w_{12} = -\alpha_1 \alpha_2 / r_{12}^6 = -\alpha_1 / r_{11}^3 \cdot \alpha_2 / r_{22}^3 = -\sqrt{w_{11} w_{22}}$$

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2} w_{11} - \frac{1}{2} w_{22}$$

$$\Delta w = \frac{1}{2} \{ -2\sqrt{w_{11} w_{22}} + [(\sqrt{|w_{11}|})^2 + (\sqrt{|w_{22}|})^2] \}$$

$$\Delta w = \frac{1}{2} [(\sqrt{|w_{11}|}) - (\sqrt{|w_{22}|})]^2$$

$$\Delta w \geq 0$$



$$\chi \geq 0$$

θεωρία κανονικών διαλυμάτων
και Flory Huggins

Ελευθέρα ενθαλπία αναμίξεως. Χημικό δυναμικό

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m^* \quad (49)$$

$$\Delta H_m = RT\chi\varphi_2N_1$$

$$\Delta S_m^* = -R(N_1\ln\varphi_1 + N_2\ln\varphi_2)$$

$$\chi = (z - 2) \Delta w / RT$$

$$\Delta G_m = RT(N_1\ln\varphi_1 + N_2\ln\varphi_2 + \chi N_1\varphi_2) \quad (50)$$

$$\Delta G_m = RT(N_1\ln\varphi_1 + N_2\ln\varphi_2) + (z - 2)\Delta wN_1\varphi_2 \quad (12 - 50')$$

$$\Delta S_m^* = -K \left(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x} \ln \varphi_2 \right)$$

$$\Delta H_m = kT\chi\varphi_2\varphi_1$$

$$\Delta G_m = kT \left(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) \text{ ανά θέση}$$

Η ως άνω σχέση εκφράζει την επί πλέον ελεύθερη ενθαλπία ή ελεύθερη ενθαλπία αναμίξεως την λαμβανομένη κατά την ανάμιξη ενός αποπροσανατολισμένου πολυμερούς (άμορφο ή υγρό πολυμερές) και ενός καθαρού διαλύτη.

Η θεωρία Flory-Huggins είναι μία θεωρία μέσου πεδίου όπου οι τοπικές αλληλεπιδράσεις καθορίζονται αποκλειστικά από τη μακροσκοπική μέση σύσταση φ_1 , φ_2 γεγονός που δεν ισχύει σε αραιά διαλύματα, θέτοντας ποσοτικούς περιορισμούς στη εφαρμογή της. Όταν η συγκέντρωση είναι αρκετά μεγάλη (διείσδυση θυσάνων) οι προβλέψεις της θεωρίας βελτιώνονται.

Μεταβολή του χημικού δυναμικού

Η διαφορά μεταξύ του χημικού δυναμικού του διαλύτη στο διάλυμα και του χημικού του δυναμικού στην κατάσταση της καθαρής ουσίας $\mu_1 - \mu_1^0 = \Delta\mu_1$

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial N_1} \right)_{P,T,N_2} = \Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi N_1 \phi_2)$$
$$RT \left\{ \ln \phi_1 + \frac{N_1}{\phi_1} \frac{\partial \phi_1}{\partial N_1} + \frac{N_2}{\phi_2} \frac{\partial \phi_2}{\partial N_1} + \chi \left(\phi_2 + N_1 \frac{\partial \phi_2}{\partial N_1} \right) \right\} \quad (51)$$

έχουμε

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + xN_2}$$

και κατά συνέπεια:

$$\left(\frac{\partial \phi_1}{\partial N_1} \right)_{N_2} = \frac{1}{N_1 + xN_2} - \frac{N_1}{(N_1 + xN_2)^2} = \phi_1 \phi_2 / N_1$$

έχουμε επίσης:
$$\varphi_2 = \frac{xN_2}{N_1 + xN_2}$$

και κατά συνέπεια:
$$\left(\frac{\partial \phi_2}{\partial N_1} \right)_{N_2} = -\frac{xN_2}{(N_1 + xN_2)^2} = -\varphi_2 \varphi_2 / \chi N_2$$

(51)
$$\longrightarrow \Delta\mu_1 = RT \left\{ \ln \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_2 \frac{1}{x} + \chi \varphi_2 (1 - \varphi_1) \right\}$$

$$\Delta\mu_1 = RT \left\{ \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \chi \varphi_2^2 \right\} \quad (52)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \left\{ \ln \varphi_2 + (1 - \varphi_2)(1 - x) + \chi x(1 - \varphi_2)^2 \right\} \quad (53)$$

Εξισώσεις Flory Huggins: σημαντικές σχέσεις που θα μας βοηθήσουν να αναπτύξουμε τις αναλυτικές προβλέψεις του μοντέλου για δύο σπυδαία πειραματικά μεγέθη, την ωσμωτική πίεση και το διάγραμμα φάσεων πολυμερούς/διαλύτη .

Πραγματικά μακρομοριακά διαλύματα

Έχουμε εκδήλωση ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίων διαλύτη και μονομερών στοιχείων του πολυμερούς. Η δημιουργία μίας επαφής 1-2 σε βάρος των επαφών 1-1 και 2-2 δεν προκαλεί μόνον ένα ενθαλπικό αποτέλεσμα όπως στα κανονικά μακρομοριακά διαλύματα, **αλλά και ένα εντροπικό αποτέλεσμα.**

Θερμοδυναμικά μεγέθη

Η συνολική μεταβολή εντροπίας, (η μορφολογική και η οφειλόμενη στις αλληλεπιδράσεις) ΔS_m λαμβάνει μέρος στον υπολογισμό της ελεύθερης ενθαλπίας αναμίξεως ΔG_m , των **πραγματικών** μακρομοριακών διαλυμάτων.

Η παράμετρος αλληλεπιδράσεως χ περιέχει ένα ενθαλπικό και **ένα εντροπικό** τμήμα. Η ελευθέρα ενθαλπία αναμίξεως εκφράζεται με διαφορετικό περιεχόμενο δια το χ και το Δw .

$$\Delta S_m = - \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T} \right)_P \quad (54)$$

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) + (z-2)\Delta w N_1 \phi_2$$

κανονικά

Πραγματικά (πρέπει να λαμβάνουν υπόψιν και αλληλεπιδράσεις μονομερών-δ/τη)

$$\longrightarrow \Delta S_m = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) - (z-2)N_1 \phi_2 \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \quad (55)$$

$$\Delta S_m = -\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta S_m = \Delta S_m^* - (z-2)N_1 \phi_2 \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \quad (56)$$

Επί πλέον εντροπία αναμίξεως των πραγματικών μακρομοριακών διαλυμάτων

$$-(z-2)N_1 \phi_2 \left(\frac{\partial \Delta w}{\partial T}\right) \quad (57)$$

Στα πραγματικά διαλύματα, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρώτων γειτόνων μονομερούς στοιχείου/διαλύτη προκαλούν **ένα επιπλέον εντροπικό αποτέλεσμα** που μειώνουν την συνολική εντροπία. Με άλλα λόγια οι απωστικές δυνάμεις περιορίζουν το σχηματισμό των εκτεταμένων διαμορφώσεων των αλυσίδων.

Ενθαλπία ανάμιξης στα πραγματικά διαλύματα

$$\Delta H_m = -T^2 \frac{\partial \Delta G_m / T}{\partial T} \quad (58)$$

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) + (z-2)\Delta w N_1 \phi_2$$

$$\Delta G_m / T = R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) + (z-2)\Delta w N_1 \phi_2 / T$$

$$\Delta H_m = (z-2)N_1 \phi_2 \Delta w - (z-2)N_1 \phi_2 T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \quad (59)$$

πραγματικά

$$\Delta H_m = (z-2)N_1 \phi_2 \left(\Delta w - T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \right) \quad (60)$$

κανονικά

$$\Delta H_m = (z-2)\Delta w \phi_2 N_1$$

δύο όροι

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΕΩΣ

$$\Delta S_m^* = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

Ιδανικά διαλύματα

αθερμικά

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

Κανονικά μακρομοριακά διαλύματα

$$\Delta S_m^* = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta H_m = RT\chi\phi_2 N_1$$

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi N_1 \phi_2)$$

$$\Delta H_m = (z - 2)\Delta w \phi_2 n_1$$

Πραγματικά μακρομοριακά διαλύματα

$$\Delta S_m = \Delta S_m^* - (z - 2)N_1\phi_2 \frac{\partial \Delta w}{\partial T}$$

$$\Delta H_m = (z - 2)N_1\phi_2 \left(\Delta w - T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \right)$$

Εάν Δw ανεξάρτητο της T τότε δεν έχουμε επιπλέον εντροπικό αποτέλεσμα

Παράμετρος αλληλεπίδρασης. Έννοια του καλού και του κακού διαλύτη

διαχωρισμός της παραμέτρου χ σε έναν ενθαλπικό και έναν εντροπικό όρο

Κανονικά διαλύματα

$$\Delta H_m = (z - 2)\Delta w\phi_2 N_1$$

Πραγματικά διαλύματα

$$\Delta H_m = (z - 2)N_1\phi_2 \left(\Delta w - T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \right) \quad (60)$$

$$\Delta H_m = RT \chi \phi_2 N_1$$

$$\Delta H_m = RT \kappa \phi_2 N_1 \quad (61)$$

έχουν διαφορετικό περιεχόμενο

όπου

$$\kappa = \frac{z-2}{RT} \left(\Delta w - T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \right) \quad (62)$$

Το κ λοιπόν εκφράζει την παράμετρο αλληλεπίδρασεως στα **πραγματικά μακρομοριακά διαλύματα**

$$\frac{z-2}{R} \cdot \frac{\partial \Delta w}{\partial T}$$

Εντροπικός όρος

$$\frac{z-2}{RT} \Delta w$$

Ενθαλπτικός όρος

Εντροπικός όρος είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας ενώ ο ενθαλπτικός όρος είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας

$$\mathbf{K} = \chi_S + \chi_H = \chi_{eff} = \chi$$

(63)

εμπειρικά

$$\chi = a + \frac{\beta}{T} = \chi_S + \chi_H = \chi_{eff} \quad (64)$$

Εισάγοντας ο Flory σαν μια νέα παράμετρο την **κρίσιμη θερμοκρασία θ** ενός συστήματος πολυμερές+διαλύτης, η οποία είναι η θερμοκρασία καθιζήσεως του πολυμερούς απείρου μάζης στον συγκεκριμένο διαλύτη, συνέδεσε αυτή την παράμετρο με τους συντελεστές a και β .

$$a = \frac{1}{2} - \psi \quad \beta = \psi\theta \quad (65)$$

Οι παράμετροι a , β μπορούν να είναι θετικές η αρνητικές.
Αρνητικό a δηλώνει ισχυρές ελκτικές αλληλεπιδράσεις (δεσμοί H)

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (66)$$

Η παράμετρος χ καθορίζει την «**ποιότητα**» του διαλύτη ως προς το πολυμερές

Οι διαλύτες εντός των οποίων η τιμή της παραμέτρου χ , δι' ένα πολυμερές είναι μικρή, αποκαλούνται συνήθως **καλοί ή ισχυροί διαλύτες** του πολυμερούς.

Αντίθετα, εάν η τιμή της παραμέτρου χ , διά το ίδιο πολυμερές σε άλλους διαλύτες είναι μεγάλη και η μεγάλη θετική τιμή της ΔH_m υποσκελίζει την αρνητική τιμή του όρου $-T\Delta S_m^*$, θα έχουμε $\Delta G_m > 0$ και έχουμε τώρα διά το πολυμερές **κακούς διαλύτες** στους οποίους δεν διαλύεται.

$$\Delta H_m = RT\chi\phi_2N_1$$

Όταν η χ παρουσιάζει μία ενδιάμεση τιμή, ονομάζομε μέτριους διαλύτες του πολυμερούς.

Η κατάταξη των διαλυτών σε καλούς, κακούς και μέτριους είναι φυσικά στενά συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία.

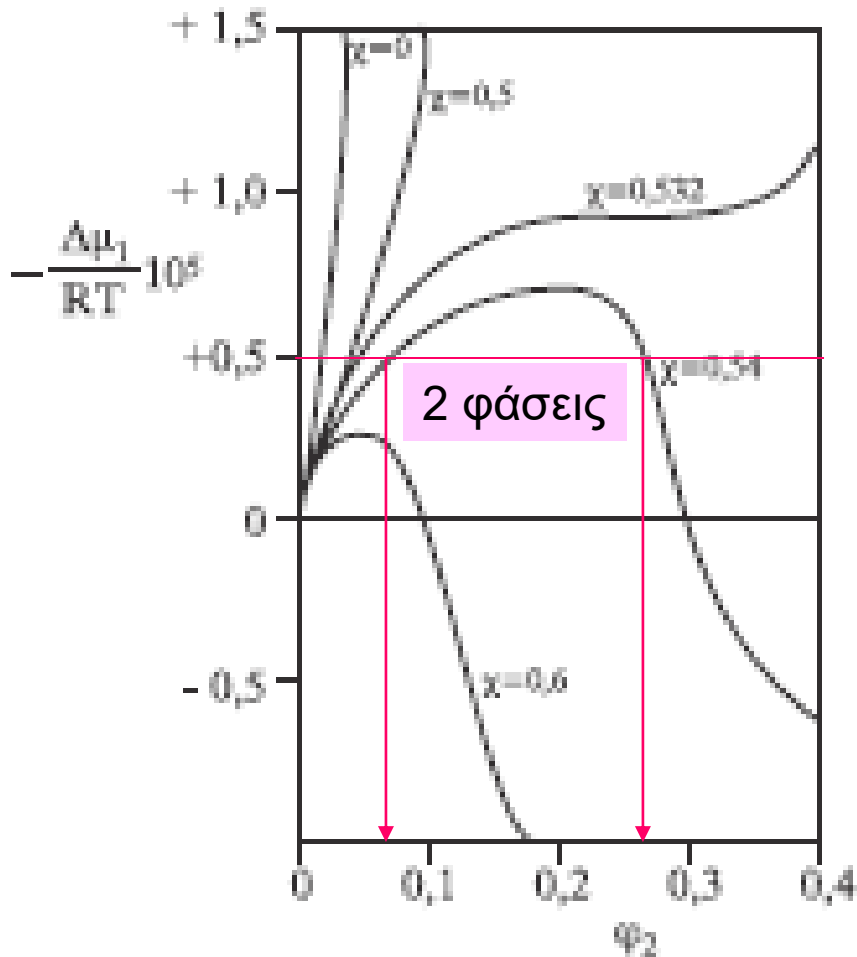
$$\chi = \frac{1}{2} - \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (67)$$

Για $T=\theta$ $\chi=0,5$

Εξαρτάται όμως από το MB

Η σχέση μεταξύ του κατ' όγκον κλάσματος του πολυμερούς, φ_2 , και της διαφοράς του χημικού δυναμικού καθορίζεται με τη βοήθεια της σχέσεως.

$$\Delta\mu_1 = RT \left\{ \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \kappa\varphi_2^2 \right\}$$



← **T=σταθ. x=1000**

Ο διαλύτης και η θερμοκρασία όπου παρατηρείται το **όριο της διαλυτότητας ενός πολυμερούς άπειρης μάζας**, ονομάζονται αντίστοιχα **διαλύτης θ** και **θερμοκρασία θ** .

Από την θεωρία των Κανονικών διαλυμάτων

$$\chi = \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (68)$$

δ παράμετρο διαλυτότητας (cal/cm^3)^{1/2} σχετίζεται με την πυκνότητα ενέργειας συνοχής CED
 Δηλ. γραμμομοριακή θερμότητα εξάτμισης
 δια γραμμομοριακό όγκο $V_i^0 = N_{av} V_1$

$$\delta_i^2 = -N_{av} \frac{zW_{ii}}{2V_i^0} \quad (69)$$

Η (68) πολλές φορές αποτυγχάνει να δώσει ρεαλιστικές τιμές

εμπειρική σχέση

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (70)$$

εντροπικός όρος

$$\chi = a + \frac{\beta}{T}$$

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi + \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$a = \frac{1}{2} - \psi$$

$$\frac{\beta}{T} = \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Παράμετροι διαλυτότητας

Πολυμερές	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	Διαλύτης	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Πολύ(τετραφθοροαιθυλένιο)	6,2	n-Εξάνιο	7,3
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο)	7,4	Κυκλοεξάνιο	8,2
Πολυϊσοβουτυλένιο	7,9	Τετραχλωράνθρακας	8,6
Πολυαιθυλένιο	7,9	Τολουόλιο	8,9
Πολυϊσοπρένιο	8,1	Οξικός αιθυλεστέρας	9,1
1,4-Πολυβουταδιένιο	8,3	Τετραϋδροφουράνιο	9,1
Πολυστυρένιο	9,1	Χλωροφόρμιο	9,3
Ατακτικό πολυπροπυλένιο	9,2	Διθειάνθρακας	10,0
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)	9,2	Διοξάνιο	10,0
Πολυ(οξικός βινυλεστέρας)	9,4	Αιθανόλη	12,7
Πολυβινυλοχλωρίδιο	9,7	Μεθανόλη	14,5
Πολυαιθυλενοξειδίο	9,9	Νερό	23,4

Πηγή: E.A. Grulke στο *Polymer Handbook*, Brandrup, J. & Immergut, E.H. (Eds.), 3rd ed., Wiley, New York, 1989.



Τιμές της χ από δ μέσω της	(68)	(70)
Πολυστυρόλιο/κυκλοεξάνιο(34.5 °C)	0,14	0,48
PMMA/CCl ₄ (27 °C)	0,06	0,40
Πολυισοπρένιο/διοξάνιο(34 °C)	0,51	0,85

Θ διαλύτες $\chi=0,5$

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$


Η εμπειρική σχέση είναι πιο αξιόπιστη όταν η προβλεπόμενη τιμή είναι μικρότερη του 0,3

Προσδιορισμός της τιμής χ

Προσδιορισμός της τιμής του $\Delta\mu_1$ μέσω του προσδιορισμού της ενεργότητας του διαλύτη a_1

$$\Delta\mu_1 = RT \left\{ \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \chi \phi_2^2 \right\}$$

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT}$$


$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \chi \phi_2^2 \quad (71)$$

χ_{eff}

Ως κατάσταση αναφοράς παίρνουμε τον διαλύτη σε καθαρή κατάσταση.
Η ενεργότητα είναι ίση με τον λόγο της τάσης ατμών του διαλύτη στο πολυμερικό διάλυμα προς την τάση ατμών του διαλύτη σε καθαρή κατάσταση

Η παράμετρος χ των Flory-Huggins μπορεί να συνδεθεί με θερμοδυναμικά μεγέθη, όπως η θερμότητα εξατμίσης και η πυκνότητα ενέργειας συνοχής. Μόνο για συστήματα με πολύ ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούμε να ελπίζουμε ότι θα υπολογίσουμε την τιμή της χ αξιόπιστα βασισμένοι σε πίνακες θερμοδυναμικών μεγεθών, ακόμα και τότε όμως πρέπει να υπάρχει ένας σημαντικός, εμπειρικός όρος διόρθωσης για τα διαλύματα πολυμερούς. Αυτό μας παρακινεί να χρησιμοποιήσουμε μία συνάρτηση λειτουργικής αλληλεπίδρασης, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων· η προκύπτουσα χ_{eff} χρησιμοποιείται συχνά για την περιγραφή της επιπρόσθετης ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης.

ΣΥΝΟΨΗ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

ιδανικά μακρομοριακά διαλύματα

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ
ΑΝΑΜΕΙΞΕΩΣ

$$\Delta S_m^* = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

Κανονικά μακρομοριακά διαλύματα

$$\Delta S_m^* = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta H_m = RT\chi\phi_2 N_1$$

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi N_1 \phi_2)$$

$$\Delta H_m = (z-2)\Delta w \phi_2 n_1$$

Πραγματικά μακρομοριακά διαλύματα

$$\Delta S_m = \Delta S_m^* - (z-2)N_1\phi_2 \frac{\partial \Delta w}{\partial T}$$

$$\Delta H_m = (z-2)N_1\phi_2 \left(\Delta w - T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \right)$$

$$\Delta G_m = (z - 2)N_1\varphi_2 \left(\Delta w - T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \right) - T\Delta S_m^*$$

$$\Delta\mu_1 = RT \left\{ \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \kappa\varphi_2^2 \right\}$$

$$\kappa = \frac{z - 2}{RT} \left(\Delta w - T \frac{\partial \Delta w}{\partial T} \right)$$

$$\kappa = \chi = \chi_S + x_H$$

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)$$

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi + \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Σύνοψη κεφαλαίου

Με βάση την στατιστική θερμοδυναμική υπολογίζεται η εντροπία ανάμιξης ιδανικών (αθερμικών) διαλυμάτων μικρών μορίων, και η ενθαλπία ανάμιξης των κανονικών (ασθενείς αλληλεπιδράσεις) διαλυμάτων τους.

Αναπτύσσεται η θεωρία Flory-Huggins του συστήματος πολυμερές/διαλύτη. Πρόκειται για μία θεωρία μέσου πεδίου, όπου με βάση πολυάριθμες υποθέσεις εξάγονται εκφράσεις της μεταβολής της εντροπίας και της ενθαλπίας ανάμιξης των ιδανικών, κανονικών και πραγματικών μακρομοριακών διαλυμάτων. Επιπλέον εξάγονται οι σχέσεις της ελεύθερης ενθαλπίας ανάμιξης και των χημικών δυναμικών του διαλύτη και του πολυμερούς (εξισώσεις Flory-Huggins).

Εισάγονται οι έννοιες της παραμέτρου αλληλεπίδρασης χ και της θερμοκρασίας Θ που αποτελούν κύρια χαρακτηριστικά των διαλυμάτων πολυμερούς με βάση τα οποία ορίζονται οι έννοιες του καλού, του κακού και του θήτα διαλύτη.

Η θερμοκρασία Θ έχει τέσσερις ισοδύναμους ορισμούς: (α) η θερμοκρασία όπου $B = 0$, (β) η θερμοκρασία όπου η παράμετρος αλληλεπίδρασης $\chi = 1/2$, (γ) το όριο της κρίσιμης θερμοκρασίας, T_c , καθώς το $M \rightarrow \infty$, και (δ) ένας διαλύτης στον οποίο η $R_g \sim M^{1/2}$. Με απτό τρόπο, ένας διαλύτης θήτα είναι αυτός στον οποίο δεν ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς διαλύτη, επομένως η αλυσίδα συρρικνώνεται στις διαστάσεις του τυχαίου περιπάτου.