

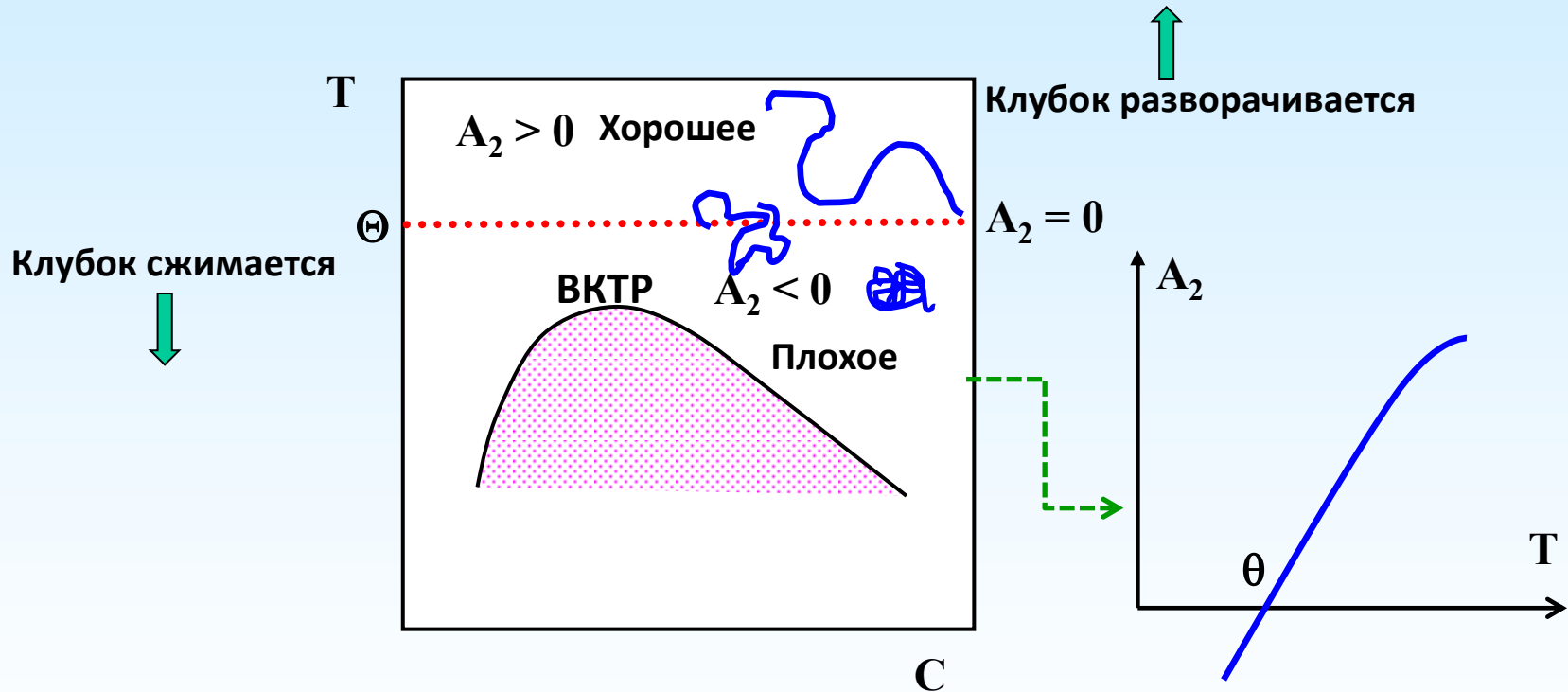
Высокомолекулярные соединения

(Лысенко Е.А.)

Лекция № 11
Θ-Температура

11.1. Влияние температуры на термодинамическое качество растворителя.

$A_2 = A_2(T) \Rightarrow$ в зависимости от температуры, один и тот же растворитель может быть для данного полимера и хорошим, и плохим, и псевдоидеальным. Конкретная зависимость качества растворителя от температуры определяется типом фазовой диаграммы.



Для системы полимер-растворитель с ВКТР (НКТР) существует одна и только одна температура $T = \Theta \geq \text{ВКТР}$ ($T = \Theta \leq \text{НКТР}$), при которой раствор полимера формально подчиняется законам идеальных растворов ($A_2 = 0$). Эта температура получила название Θ -температуры.

$$\Delta G_{см} = \Delta G_{см.ид} + \Delta G_{см.изб}$$

$$\Delta S_{см} = \Delta S_{см.ид} + \Delta S_{см.изб} \quad \Delta H_{см} = 0 + \Delta H_{см.изб} = \Delta H_{см.изб}$$

$$\Delta S_{см.ид} = -R\{n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2\} \quad \Delta G_{см.ид} = RT\{n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2\}$$

$\Delta G_{см.изб}$ – избыточное изменение свободной энергии, учитывающее отклонение от идеального поведения; При $\Delta G_{см.изб} > 0$ растворитель является плохим по отношению к полимеру, а при $\Delta G_{см.изб} < 0$ – хорошим. В свою очередь

$$\Delta G_{см.изб} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см.изб}$$

Идеальный раствор: $\Delta G_{см.изб} = 0$, причем $\Delta H_{см} = 0$ и $\Delta S_{см.изб} = 0$.

Псевдоидеальный раствор: $\Delta H_{см} \neq 0$ и $\Delta S_{см.изб} \neq 0$, но $\Delta G_{см.изб} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см.изб} = 0$

$$\Theta = \frac{\Delta H_{см}}{\Delta S_{см.изб}}$$

Θ -температура есть термодинамическая КОНСТАНТА для данной пары полимер-растворитель.

1-ое определение Θ -температуры:

Θ -температура – это температура, при которой любой неидеальный раствор (в том числе полимерный) формально подчиняется законам идеальных растворов (законам Вант-Гоффа, Рауля и др.)



***11.2. Связь A_2 и χ с Θ -
температурой. Теория Флори-
Хаггинса.***

Мы знаем, что:

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) = 0 \quad \chi = \frac{\Delta E}{RT}$$

При $T = \Theta$, $A_2 = 0$, $\Rightarrow \chi = 1/2$, поэтому можно записать:

$$\chi_{(T=\Theta)} = \frac{\Delta E}{R\Theta} = \frac{1}{2} \quad \longrightarrow \quad \Delta E = \frac{R\Theta}{2} \quad \longrightarrow \quad \chi = \frac{R\Theta}{2RT} = \frac{\Theta}{2T}$$



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

Выводы:

✓ Теория Флори-Хаггинса предсказывает существование систем полимер-растворитель только с ВКТР, т.е. в этой теории качество растворителя всегда растет с ростом температуры;

✓ Это происходит потому, что теория Флори-Хаггинса рассматривает только вариант случайного расположения сегментов макромолекул и молекул растворителя, при котором всегда $\Delta S_{\text{см.изб}} > 0$

11.3. Связь A_2 и χ с Θ -температурой. Общее рассмотрение.

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} \quad \text{Парциальная мольная величина } Y$$

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{cm}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \left(\frac{\partial \Delta H_{cm}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} - T \left(\frac{\partial \Delta S_{cm}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$$

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1ud} + \Delta\mu_{1узб} \quad \Delta\mu_{1узб} = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_{1узб} \quad \Delta\bar{H}_1 = \Theta\Delta\bar{S}_{1узб}$$

Соотношения между изменениями парциальных мольных величин аналогичны таковым для изменений общих термодинамических функций системы

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1^0} = -\frac{(\Delta\mu_{1ud} + \Delta\mu_{1узб})}{\bar{V}_1^0} = -\frac{\Delta\mu_{1ud}}{\bar{V}_1^0} - \frac{(\Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_{1узб})}{\bar{V}_1^0} = \pi_{ud} + \pi_{узб}$$



$$\pi_{изб} = \frac{T\Delta\bar{S}_{1изб} - \Delta\bar{H}_1}{\bar{V}_1^0} = RT \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C^2$$

$$M_1 = \rho_1 V_1^0 \quad \downarrow \quad \varphi_2 = C / \rho_2$$

$$\frac{1}{2} - \chi = \frac{\Delta\bar{S}_{1изб}}{R\varphi_2^2} - \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}$$

Энтропийное
слагаемое

$$\psi_1 = \frac{\Delta\bar{S}_{1изб}}{R\varphi_2^2}$$

$$k_1 = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}$$

Энтальпийное
слагаемое

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 - k_1$$

Таким образом, в общем случае параметр χ связан с изменением парциальной избыточной свободной энергии растворителя (а не только энтальпии) и может быть представлен как сумма двух слагаемых (энтальпийного (k_1) и энтропийного (ψ_1)); параметр χ характеризует степень отклонения полимерного раствора от идеальности

При Θ -температуре: $\Delta\bar{H}_1 - \Theta\Delta\bar{S}_{1изб} = 0$

$$k_1 = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\phi_2^2} = \frac{\Theta\Delta\bar{S}_{1изб}}{RT\phi_2^2} = \frac{\Theta\psi_1}{T}$$

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 - k_1 = \psi_1 - \frac{\Theta\psi_1}{T} = \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right)$$

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

$\psi_1 > 0$ (положительное изменение избыточной парциальной энтропии растворителя) – система с ВКТР (например, в теории Флори-Хаггинса $\psi_1 = 1/2$);

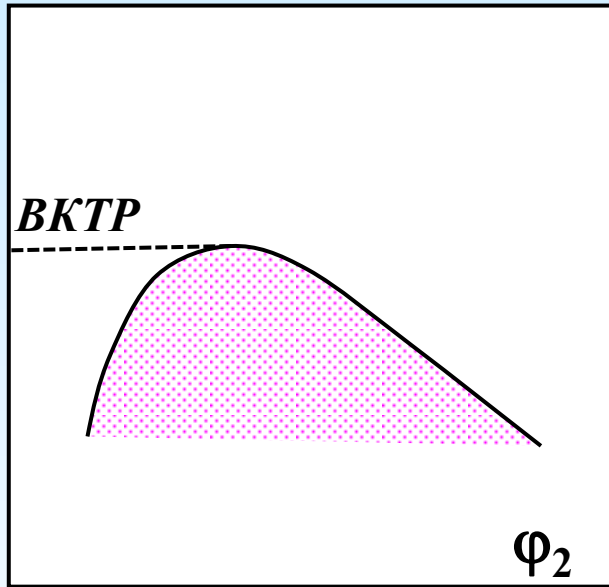
$\psi_1 < 0$ (отрицательное изменение избыточной парциальной энтропии растворителя) – система с НКТР

11.4. Θ -температура и фазовые равновесия

(как связана Θ -температура с ВКТР/НКТР и молекулярной массой полимера?)

P – степень полимеризации

T



Термодинамическое условие критической точки:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right) = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} \right) = 0$$

Ч. Тэнфорд, Физическая химия полимеров,
М. Химия, 1965, стр. 285 – 288.

Из теории Флори-Хаггинса:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{см}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{P} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right]$$



$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right) = \left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} \right) = -\frac{1}{1 - \varphi_2} + \left(1 - \frac{1}{P} \right) + 2\chi \varphi_2 = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} \right) = -\frac{1}{(1 - \varphi_2)^2} + 2\chi = 0$$

Решая систему уравнений
относительно φ_2 и χ , получим
для критических значений этих
величин следующие выражения



15 $P \gg 1$

$$\varphi_{2kp} = \frac{1}{1 + \sqrt{P}} \approx \frac{1}{\sqrt{P}}; \quad \chi_{kp} = \frac{(1 + \sqrt{P})^2}{2P};$$



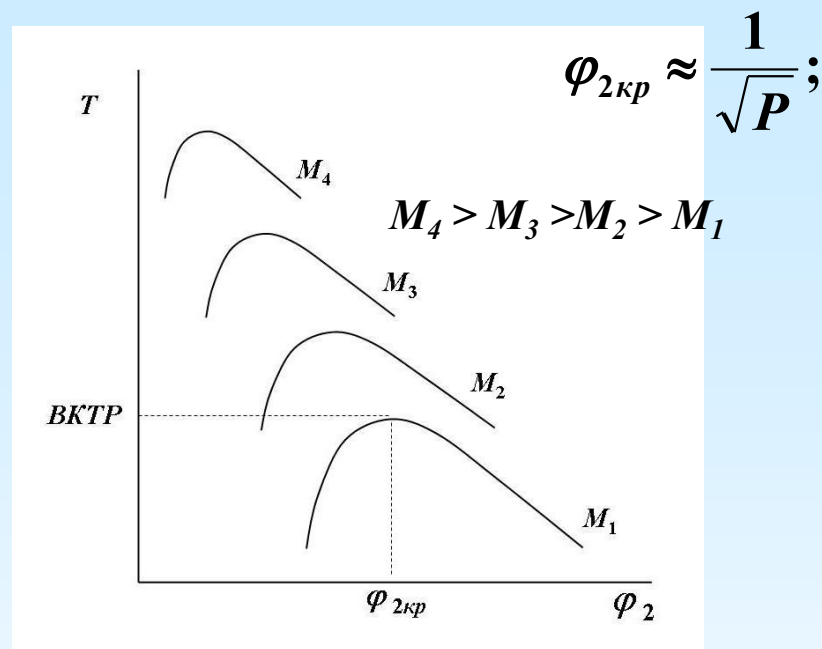
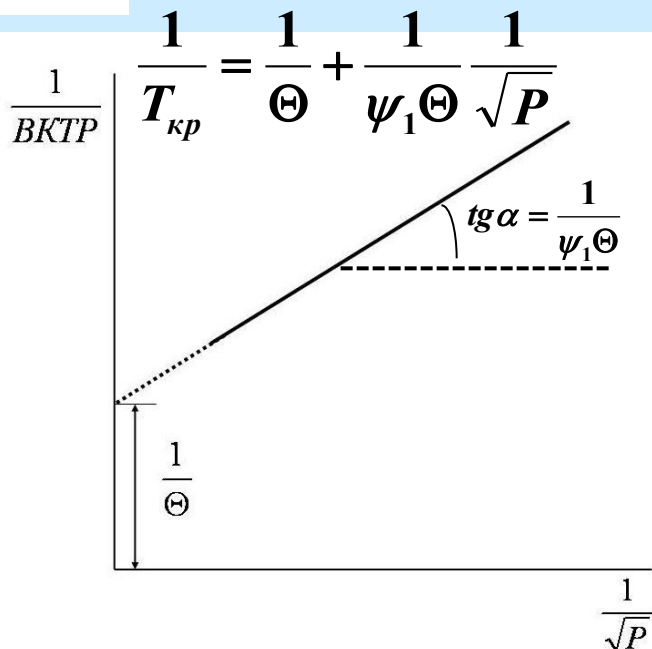
$$\frac{1}{2} - \chi_{kp} = \frac{1}{2} - \frac{(1 + \sqrt{P})^2}{2P} = \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T_{kp}} \right)$$



$$\frac{1}{T_{kp}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \left(\frac{1}{2P} + \frac{1}{\sqrt{P}} \right)$$

 $P \gg 1$

$$\frac{1}{T_{kp}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \frac{1}{\sqrt{P}}$$



$\psi_1 > 0$ – система с ВКТР – с ростом степени полимеризации (молекулярной массы) ВКТР смещается влево (в сторону более разбавленных растворов) и вверх (в сторону более высоких температур).

$\psi_1 < 0$ – система с НКТР – с ростом степени полимеризации (молекулярной массы) НКТР смещается влево (в сторону более разбавленных растворов) и вниз (в сторону более высоких температур).

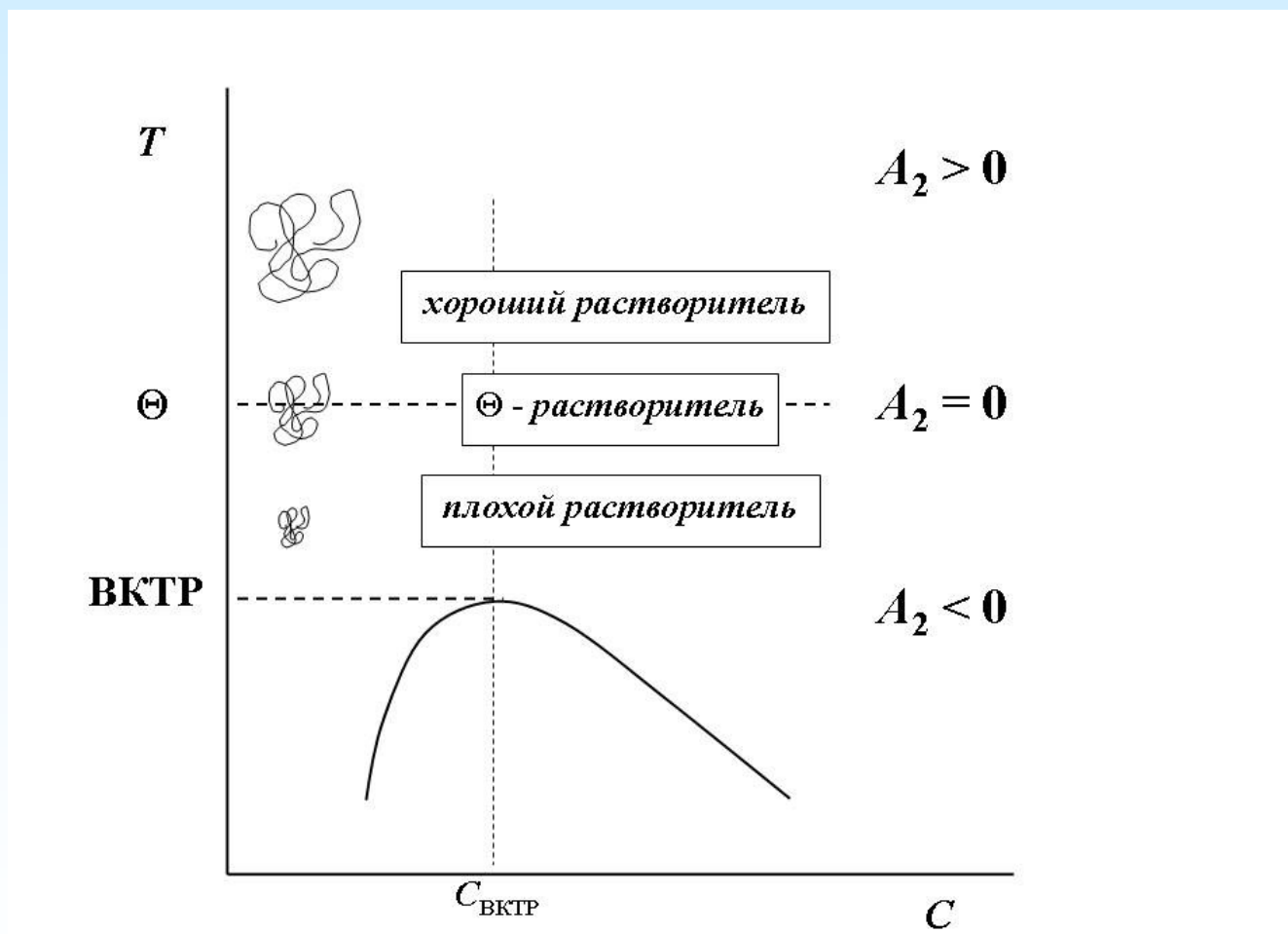
2-ое определение Θ -температуры:


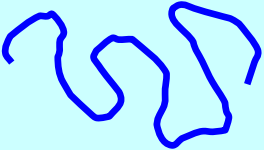
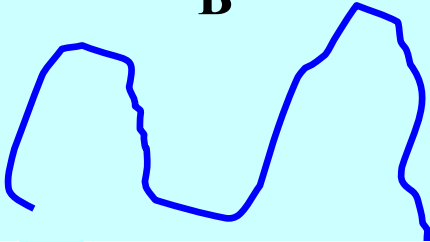
Θ -температура – это критическая температура растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой.



11.5. Θ -температура и размеры макромолекулярных клубков

ВОПРОС: Как меняются размеры
макромолекулярных клубков в зависимости от
качества растворителя?



А	Б	В
		
<p><i>Плохой ρ-тель</i> $A_2 < 0$; $\alpha < 1$ $\chi > 1/2$ <i>Компактная конформация</i></p>	<p><i>Θ-ρ-тель</i> $A_2 = 0$; $\alpha = 1$ $\chi = 1/2$ <i>Невозмущенный клубок</i></p>	<p><i>Хороший ρ-тель</i> $A_2 > 0$; $\alpha > 1$ $\chi < 1/2$ <i>Развернутый клубок</i></p>

$$\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}} = \frac{\langle R_g^2 \rangle^{1/2}}{\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}}$$

Для данной системы полимер – растворитель размеры клубков при Θ -температуре принимаются за базисные или *невозмущенные размеры*

Коэффициент набухания макромолекул α показывает, во сколько раз размеры макромолекулярных клубков в данном растворителе больше или меньше, чем в псевдоидеальном.

✓ Можно показать, что при Θ -температуре объемные эффекты в макромолекуле как бы отсутствуют, т.е. атомы макромолекулы как бы не имеют объёма. Это значит, что свободная энергия стерического взаимодействия атомов в точности компенсируется свободной энергией взаимодействия звеньев с молекулами растворителя, причем эти две величины равны по величине и противоположны по знаку. Цепи, у которой атомы не имеют объёма, называются **БЕСТЕЛЕСНЫМИ**.

Ч. Тэнфорд, Физическая химия полимеров, М. Химия, 1965, стр. 226 – 237.

✓ Таким образом, под невозмущенными размерами макромолекулы в Θ -условиях следует понимать такие размеры реальной цепи, которые имеет изолированная бестелесная цепь той же длины и гибкости в отсутствии растворителя.

✓ Невозмущенные размеры макромолекулы в растворе зависят только от химического строения цепи полимера: числа и длин связей, валентных углов заторможенности внутреннего вращения в цепи. Распределение звеньев относительно центра масс такой макромолекулы подчиняется статистике Гаусса, а среднеквадратичное расстояние между концами цепи пропорционально корню квадратному из молекулярной массы (степени полимеризации). Понятие сегмента Куна относится именно к невозмущенным размерам.

22

✓ Геометрические размеры макромолекул в Θ -условиях не зависят от химической природы растворителя, а определяются только химической природой самого полимера и его молекулярной массой, т.е. являются характеристическими. Поэтому говорят о Θ -состоянии полимерного клубка, понимая под этим невозмущенную конформацию макромолекулы.

3-е определение Θ -температуры:

Θ -температура – это температура, при которой цепь принимает невозмущенные размеры, т.е. размеры, которые принимает изолированная бестелесная цепь той же химической структуры и молекулярной массы в отсутствии растворителя



Что было главное в лекции?

Три определения Θ -температуры для данной системы полимер - растворитель

$$\text{I} \quad A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad \Theta = \frac{\Delta H_{см}}{\Delta S_{см. изб}} \quad \psi_1 = \frac{\Delta \bar{S}_{1 изб}}{R \phi_2^2}$$

Θ -температура - температура, при которой раствор полимера формально подчиняется законам идеальных растворов (законы Рауля, Вант-Гоффа и др.)

$$\text{II} \quad \frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\Theta \psi_1} \frac{1}{\sqrt{P}}$$

Θ -температура - критическая температура растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

$$\text{III} \quad \langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2} \quad \langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$$

Θ -температура – это температура, при которой цепь принимает невозмущенные размеры, т.е. размеры, которые приняла бы бестелесная цепь (т.е. цепь без объёмных взаимодействий) той же химической структуры и молекулярной массы в отсутствии растворителя.