

Ασκήσεις – Μέρος ΣΤ: Πολυμερή

Θέμα 1 : (Σεπτ 2019 θέμα 1)

Δίνεται αλυσίδα πολυστυρενίου με βαθμό πολυμερισμού 8000, μήκος μονομερούς $b = 0.65 \text{ nm}$ και μήκος ευκαμψίας διπλάσιο του μήκους του μονομερούς.

Υπολογίστε την γυροσκοπική ακτίνα της στις παρακάτω συνθήκες

i) Σε κατάσταση τήγματος,

ii) Σε αραιή συγκέντρωση σε διάλυμα με 2^ο συντελεστή virial, $B > 0$

iii) Σε αραιή συγκέντρωση σε διάλυμα με 2^ο συντελεστή virial, $B < 0$

i) $N = 8000$, $b = 0.65 \text{ nm}$,

$$l_0 = l_{\text{eff}} / 2$$

$$\text{Συνεπώς, } l_{\text{eff}} = 2 l_0 = 2 (2b) = 4b = 2.6 \text{ nm}$$

$$\text{Και } N_{\text{eff}} = N/4 = 8000/4 = 2000$$

$$\langle R_N \rangle = N^{1/2}_{\text{eff}} l_{\text{eff}} = 44.7 * 2.6 = 116.27 \text{ nm}$$

$$\langle R_G \rangle = \langle R_N \rangle / 6^{1/2} = 47.5 \text{ nm}$$

ii)

$$\langle R_N \rangle = N^{3/5}_{\text{eff}} l_{\text{eff}} = 95.6 * 2.6 = 248.65 \text{ nm}$$

$$\langle R_G \rangle = \langle R_N \rangle / 6^{1/2} = 101.65 \text{ nm}$$

iii)

$$\langle R_N \rangle = N^{1/3}_{\text{eff}} l_{\text{eff}} = 12.3 * 2.6 = 31.93 \text{ nm}$$

$$\langle R_G \rangle = \langle R_N \rangle / 6^{1/2} = 13 \text{ nm}$$

Θέμα 2 : Πρόοδος 2019 (θέμα 1)

Χρησιμοποιώντας σκέδαση φωτός Λέιζερ μετράμε την γυροσκοπική ακτίνα μιας αλυσίδας πολυστυρενίου σε αραιό διάλυμα σε κατάσταση Θ και την βρίσκουμε ίση με $R_g=22$ nm. Θεωρήστε ότι το μήκος ευκαμψίας l_0 ισούται με 3 μονομερή.

α) Πόσο είναι το μήκος του $Kuhn$ για την ισοδύναμη αλυσίδα του $Kuhn$ σε συνθήκες Θ ;

β) Υπολογίστε το μοριακό βάρος της αλυσίδας.

γ) Υπολογίστε την γυροσκοπική ακτίνα της ίδιας αλυσίδας σε καλό διαλύτη.

Δίνεται το μήκος μονομερούς $b=0.25$ nm

α) $l_{eff} = 2 l_0 = 2 (3b) = 6b = 6 \cdot 0.25 = 1.5$ nm

β)

$$\langle R_G \rangle = \langle R_N \rangle / 6^{1/2}$$
$$\langle R_N \rangle = 2.45 \langle R_g \rangle = 2.45 \cdot 22 = 53.9 \text{ nm}$$

Για Θ – διαλύτη ισχύει ότι

$$\langle R_N \rangle = N^{1/2}_{eff} l_{eff}$$

$$N^{1/2}_{eff} = \frac{\langle R_N \rangle}{l_{eff}} = \frac{53.9}{1.5} = 35.9$$
$$N_{eff} = 1291$$
$$N = 6 \cdot 1291 = 7746$$

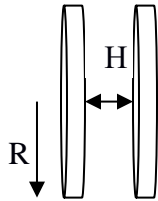
άρα $N = \frac{M}{M_0} \rightarrow M = N \cdot M_0 = 7746 \cdot 102 = 790092$ g/mol

γ) $\langle R_N \rangle = N^{3/5}_{eff} l_{eff} = 73.5 \cdot 1.5 = 110.3$ nm

$$\langle R_G \rangle = \frac{\langle R_N \rangle}{6^{1/2}} = 45.04 \text{ nm}$$

Θέμα 3 : Σεπτ 2019 (θέμα 3)

Υπολογίστε το δυναμικό αλληλεπίδρασης van der Waals, $U_d(H)$, ανάμεσα σε δύο δισκομορφα σωματίδια ακτίνας $R=100\text{nm}$ που απέχουν απόσταση, H , όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα



Οδηγίες: Θεωρείστε ότι το δυναμικό ανάμεσα σε δύο μόρια που απέχουν απόσταση r είναι $U(r)=-C/r^6$ και υπολογίστε το δυναμικό αλληλεπίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας, $U(H)$, ανάμεσα σε δυο στερεά ημιεπίπεδα και στην συνέχεια το $U_d(H)$. Η σταθερά του Hamaker $A=(\pi^2 \rho^2 C)$ είναι 10^{-20} J

(β) Στα δισκομορφα αυτά σωματίδια προσδένουμε πολυμερικές αλυσίδες με μοριακό βάρος $M=5 \times 10^5 \text{ g/mol}$ σε θερμοκρασία $T=20^\circ \text{C}$. Δίνεται το μήκος του μονομερούς $b=0.6 \text{ nm}$ και το μοριακό του βάρος $M_0=104 \text{ g/mol}$. Η επιφανειακή πυκνότητα των αλυσίδων είναι τέτοια ώστε να σχηματίζουν πυκνή πολυμερική ψήκτρα και ο διαλύτης είναι καλός. Είναι η σταθεροποίηση αποτελεσματική και γιατί;

Θεωρήστε ότι η σταθεροποίηση είναι αποτελεσματική αν η ελκτική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δυο σωματίδια είναι μικρότερη από $1 k_B T$.

Δίνεται $k_B=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Joule/βαθμό K}$

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad U(r) &= -\frac{c}{r^6} \\ U(H) &= -\frac{A}{12\pi H^2} \end{aligned}$$

$$U_d(H) = \pi R^2 U(H) = -\frac{A\pi R^2}{12\pi H^2} = -\frac{AR^2}{12H^2} = -8.33 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-20} \frac{J}{H^2} =$$

$$U_d(H) = -8.33 \cdot 10^{-36} \frac{J}{H^2}$$

$$b) U_d(H) = -k_B T$$

$$-8.33 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-20} \frac{J}{H^2} = 1.38 \cdot 293 \cdot 10^{-23} J$$

$$\text{Συνεπώς, } H = \sqrt{\left(8.33 \frac{10^{-36}}{1.38 \cdot 293 \cdot 10^{-23}}\right)} = 4.47 \cdot 10^{-8} m = 44.7 nm$$

Πρέπει να ισχύει ότι : $R_N > 44.7 / 2 = 22.35 nm$

$$N = \frac{M}{M_0} = 4807$$

$$\langle R_N \rangle = N^{3/5} b = 97 nm$$

Όπου θεωρούμε b την στατιστικά ανεξάρτητη

Οπότε αφού το οι πολυμερικές αλυσίδες που προσδένουμε στα σωματίδια έχουν :

$$\langle R_N \rangle = 97 nm > 22.35 nm$$

η σταθεροποίηση είναι αποτελεσματική

Θέμα 4 : Πρόοδος 2018 (θέμα 3)

Έχουμε ένα κομμάτι ελαστομερούς με μήκος 10 cm και κυκλική διατομή με ακτίνα 1 cm. Η δύναμη που πρέπει να ασκήσουμε για να το εκτείνουμε κατά 0.2 cm σε θερμοκρασία $T=25^\circ \text{C}$ είναι $F=250 \text{ N}$. Η πυκνότητα του ελαστομερούς είναι 1.05 g/ml.

α) Υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στους δεσμούς.

β) Υπολογίστε πόσο θα αλλάξει το συνολικό μήκος του ελαστομερούς υπό την επίδραση της ίδιας δύναμης, αν αυξήσουμε την θερμοκρασία σε $T=50^\circ \text{C}$.

Δίνεται $k_B=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Joule/βαθμό K}$

$$A = \pi r^2 = 3.14 \cdot 1 \text{ cm}^2 = 3.14 \text{ cm}^2$$

$$\sigma = \frac{F}{A} = E \left(\frac{\Delta x}{x} \right) = 3k_B T \nu \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$$

$$250 \text{ N} = 3A k_B T \nu \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$$

$$250 \text{ N} = 3A k_B T \frac{N_A \cdot \rho}{M_x} \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$$

$$M_x = 3A k_B T \frac{N_A \cdot \rho}{250 \text{ N}} \left(\frac{\Delta x}{x} \right) = 3.14 \cdot 10^{-1} \cdot 1.959 \cdot 10^{-1} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 6.16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

b)

$$\left(\frac{\Delta x}{x} \right)' = \frac{T}{T'} \left(\frac{\Delta x}{x} \right) = \frac{298 \cdot 0.2}{323 \cdot 10} \Rightarrow \Delta x' = 0.18 \text{ cm}$$