

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ

Ονοματολογία

Διμερή, τριμερή, κλπ

Ομογενή - Ήτερογενή (Διάγραμμα φάσεων)

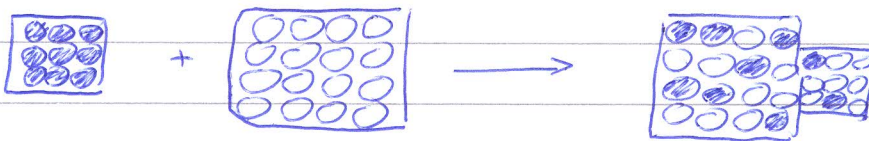
Αναμείγμα (μν-αναμείγμα / μερικώς αναμείγμα)

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θεωρούμε μείγμα 2 ουσιαστικών A και B.

Υποθέτουμε πλήρη αναμειξιμότητα (μονοφασικό ομογενές υγρό)

Χρήση μοντέλου ^{Κελίου} ^{δέσσης} πλέγματος (lattice model) σε 2 διαστάσεις:



Όγκοι V_A και V_B και κλάσματα $\phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B}$ $\phi_B = 1 - \phi_A$

Γενικά, ο όγκος μιας δέσσης κελίου (lattice site) ορίζεται (και καταλαμβάνεται) από τις μικρότερες μονάδες: $\left\{ \begin{array}{l} \text{διαστάσεις} \\ \text{μονομέρες} \end{array} \right.$

Μακρομόρια καταλαμβάνουν πολλαπλά συνδεδεμένες δέσσεις.

Αν οι αριθμοί των δέσεων κελίου που καταλαμβάνονται από τα μόρια A και B είναι N_A και N_B , τότε οι αντιστοίχες μοριακοί όγκοι είναι: $V_A = N_A v_0$ και $V_B = N_B v_0$

Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

{	Μοριακά Διαλύματα	$N_A = 1$	$N_B = 1$
	Πολυμερικά Διαλύματα	$N_A = N \gg 1$	$N_B = 1$
	Πολυμερικά Μείγματα	$N_A \gg 1$	$N_B \gg 1$

Σύνολο δέσεων κελίου για το σύστημα A/B είναι:

$$n = \frac{V_A + V_B}{v_0}$$

Για το A: $\frac{V_A}{v_0} = n \phi_A$

B: $\frac{V_B}{v_0} = n \phi_B$

Εντροπία: $S = k \ln \Omega$

Ω = κριθμός τρόπων (καταστάσεων) διευθεύσεως μόρια στο πλέγμα (lattice)

Μεταφορικές καταστάσεις (translational states) για ένα μόριο είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων θέσεων που καταλαμβάνει σε ένα κελί, δηλ. ο κριθμός των θέσεων (lattice sites)

Ω είναι δηλ. ο κριθμός αυτών των καταστάσεων.

Για ένα ομογενές μίγμα A/B, κάθε μόριο έχει $\Omega_{AB} = n$ πιθανές καταστάσεις (αριθμός θέσεων του A/B).

Για κάθε μόριο A πριν την ανάμιξη (καθαρό σύστημα), ο αριθμός θέσεων (καταστάσεων) είναι οι θέσεις που καταλαμβάνει το A, δηλ.:

$$\Omega_A = n \phi_A$$

Συνεπώς η μεταβολή εντροπίας του A λόγω ανάμιξης A/B είναι:

$$\Delta S_A = k \ln \Omega_{AB} - k \ln \Omega_A = k \ln \left(\frac{\Omega_{AB}}{\Omega_A} \right) = k \ln \left(\frac{1}{\phi_A} \right) = -k \ln \phi_A$$

Επειδή $\phi_A < 1 \Rightarrow \Delta S_A > 0$

Αντίστοιχα για το B.

Συνολική εντροπική μεταβολή για A/B (ανάμιξη A και B):

$$\Delta S_{mix} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B)$$

όπου: $n_A = n \frac{\phi_A}{N_A}$ μόρια A και $n_B = n \frac{\phi_B}{N_B}$ μόρια B

Εντροπία ανάμιξης ανά δεσμο: $\overline{\Delta S_{mix}} = -k \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right)$

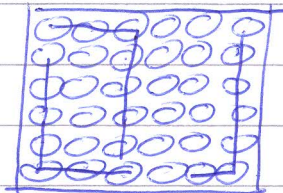
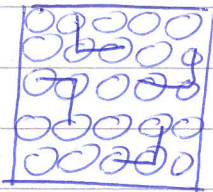
Ανα όγκο: $\frac{\overline{\Delta S_{mix}}}{v_0}$

Για ένα κλειστό διάλυμα: $\Delta \bar{S}_{mix} = -k [\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B] > 0$

Παυσιμερές διάλυμα: $\Delta \bar{S}_{mix} = -k \left[\frac{\phi_A}{N} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right]$

Προσοχή Τεράστιες διαφορές

κύρια αιτία: Σύνδεση μορίων σε ποζυκερές / διαμόρφωση



$N \uparrow \Rightarrow \Delta \bar{S}_{mix} \downarrow$

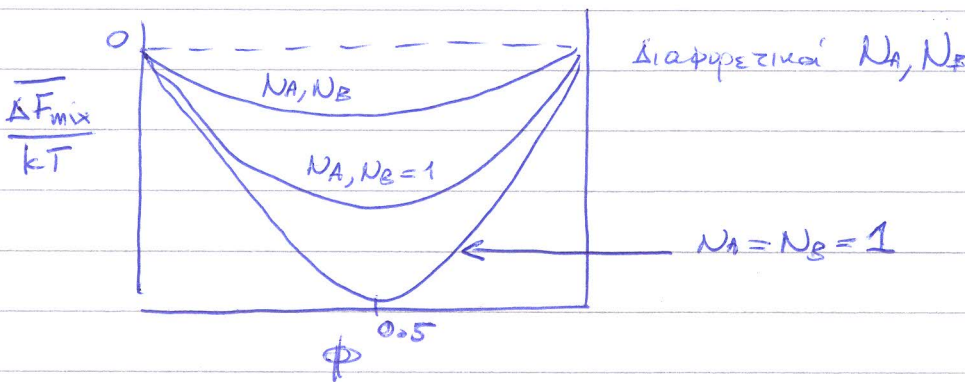
Μικρή εντροπία ποζυκερών

$\Delta \bar{S}_{mix} > 0 \Rightarrow$ ευνδύεται η ανάμιξη

Όταν δεν υπάρχουν διαφορές στις ενέργειες αλληλεπιδράσεων \Rightarrow
ΙΔΑΝΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ ($\Delta U_{mix} = 0$)

Απλοποίηση: $\phi_A = \phi$ $\phi_B = 1 - \phi \Rightarrow \Delta \bar{F}_{mix} = -T \Delta \bar{S}_{mix}$
(θέρμη ενέργεια)

$$= kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) \right] < 0$$



Ερωτικά κλάμψης: μόνο μεταφορική (θέσις κελίου)

Παραδοχή: (1) Εντροπία διαμόρφωσης είναι ίδια πριν (καθαρό ουσιαστικό) και μετά την ανάμιξη.

Κατά για ιδανικές αμοιές (μείγματα)

(2) Δεν υπάρχει αλλαγή όγκου κατά την ανάμιξη (όχι απόλυτα σωστό)

Διμερή Μείγματα. Θεωρία Flory-Huggins

Αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε A και B (επίπεδο μονομερών)

Με παραδοχή σταθερού όγκου κατά την ανάμιξη \Rightarrow χρήση ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (για ορισμένα περιπτώσεις σταθερής πίεσης, χρήση ελεύθερης ενέργειας Gibbs)

Βασική οπεία: Τυχαία διευθέτηση A, B στο κελί, χωρίς συσχετίσεις

Αλληλεπιδράσεις δεν επηρεάζουν την τυχαία διευθέτηση

Πολυμερές θεωρείται σαν πολλά σμήματα τυχαία

διευθετημένα (το κελί να με μέγεθος της ρέουσης σαν ένα μόριο διαλύτη)

Αυτά συνδέουν την προσέγγιση μέσω πεδίου (mean field)

Θεωρούμε ίσους όγκους A και B.

Στο σύστημα A/B έχουμε 3 ειδών αλληλεπιδράσεις με ενέργειες:

$$u_{AA}, u_{BB}, u_{AB}$$

Υπολογισμός της διμερούς ενέργειας αλληλεπιδράσεων U_A ενός μονομερούς A με ένα μονομερές σε γειτονική θέση στο πλέγμα:

Η πιθανότητα το γειτονικό μονομερές να ανοίξει στο A είναι ϕ_A (χωρίς να λάβουμε υπόψη άλλες αλληλεπιδράσεις)

Η πιθανότητα να ανοίξει στο B είναι $\phi_B = 1 - \phi_A$

Η μέση αλληλεπιδράση U_A του A-μονομερούς είναι:

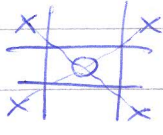
$$U_A = u_{AA} \phi_A + u_{AB} \phi_B$$

Αντιστοίχα: $U_B = u_{AB} \phi_A + u_{BB} \phi_B$

Κάθε θέση πλέγματος έχει z κοντινότερους γείτονες (coordination number - κριτήριο υποκαταστάσεως)

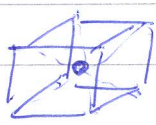
Παραδείγματα:

Τετραγωνικό πλέγμα



$$z=4$$

Κυβικό πλέγμα



$$z=6$$

Κατά συνέπεια, η μέση ενέργεια αλληλεπίδρασης του μονομερούς A με τους z-γείτονές του είναι zU_A .

Η ενέργεια ανά μονομερές είναι $\frac{zU_A}{2}$ αφού κάθε

διφασής αλληλεπίδραση (Τεύχος) μετράται 2 φορές.

Αφού ο αριθμός των θέσεων που καταλαμβάνονται από τα μονομερή A είναι $n\phi_A$ και αντίστοιχα $n\phi_B$ για το B, όπου n είναι ο συνολικός αριθμός θέσεων στο σύστημα A/B, η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης στο σύστημα είναι:

$$U = \frac{zn}{2} (U_A \phi_A + U_B \phi_B)$$

Για ευκολία γράφουμε $\phi_A = \phi \Rightarrow \phi_B = 1 - \phi$

Χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις για τα U_A και U_B καταλήγουμε:

$$\begin{aligned} U &= \frac{zn}{2} [(u_{AA}\phi + u_{AB}(1-\phi))\phi + (u_{AB}\phi + u_{BB}(1-\phi))(1-\phi)] \\ &= \frac{zn}{2} [u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2] \end{aligned}$$

Πριν την ανάμιξη, η ενέργεια αλληλεπίδρασης ανά θέση για το καθαρό A είναι $\frac{zu_{AA}}{2}$ αφού μονομερή A περιβάλλονται μόνο από A στο καθαρό σύστημα.

Αντίστοιχα, για το B είναι $\frac{zu_{BB}}{2}$. Επειδή πριν την ανάμιξη έχουμε $n\phi$ μονομερή A (συνολικός αριθμός) και $n(1-\phi)$ μονομερή B, η συνολική ενέργεια των 2 καθαρών συστημάτων πριν την ανάμιξη είναι:

$$U_0 = \frac{zn}{2} [u_{AA}\phi + u_{BB}(1-\phi)]$$

Η μεταβολή ενέργειας λόγω ανάμιξης είναι:

$$\begin{aligned} \Delta U_{mix} &= U - U_0 = \frac{zn}{2} [u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2 - u_{AA}\phi - u_{BB}(1-\phi)] \\ &= \frac{zn}{2} \phi(1-\phi) [2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}] \end{aligned}$$

Ενεργειακή μεταβολή ανά θέση (επίσης ιδιότητα):

$$\overline{\Delta U_{mix}} = \frac{z}{2} \phi(1-\phi) \underbrace{(\sum u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}_{\text{κλιση ενέργειας}}$$

↓ Παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory χ

$$\chi \equiv \frac{z}{2} \left[\frac{\sum u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}}{kT} \right]$$

χ : αδιάστατο μέγεθος που προσδιορίζει την ισχύ δimerών κλιση ενέργειας ανάμεσα σε δύο συστατικά μίγματος σε σχέση με τα καθαρά συστατικά.

Συνεπώς,

$$\boxed{\overline{\Delta U_{mix}} = \chi \phi(1-\phi) kT}$$

↑ Περιγραφή μέσω πεδίου (mean field) για κάθε δimerό μίγμα: μοριακό, πολυμερικό μίγμα ή διάλυμα.

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (συνδυάζει εντροπία και αλληλεπίδραση λόγω ανάμιξης):

$$\overline{\Delta F_{mix}} = \overline{\Delta U_{mix}} - T \overline{\Delta S_{mix}}$$

$$= kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right] \quad \begin{array}{l} \text{Έξισωση} \\ \text{Flory-Huggins} \end{array}$$

Εφαρμογές:

(1) Μοριακά διαλύματα: $N_A = N_B = 1$

$$\overline{\Delta F_{mix}} = kT \left[\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right] \quad \begin{array}{l} \text{Regular} \\ \text{Solution Theory} \\ \text{(Hildebrand)} \end{array}$$

(2) Πολυμέρεια Διαλύματα: (Flory-Huggins theory)

$$\Delta \bar{F}_{mix} = kT \left[\underbrace{\frac{\phi}{N} \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi)}_{\text{Εντροπία}} + \underbrace{\chi \phi(1-\phi)}_{\text{Ενέργεια αλληλεπίδρασης}} \right]$$

Εντροπία
δρά προς ανάμειξη

Ενέργεια αλληλεπίδρασης
 > 0 αντί ανάμειξης

< 0 υπέρ ανάμειξης

$= 0$ ιδανικά

Κλειδί: Πρόσημο του χ

$\chi < 0$: Έλξη μεταξύ μονομερών A/B

(προτιμώνται αντί μεταξύ τους ο A-B υπερισχύει των A-A, B-B)

Αποτέλεσμα: Μία ομογενής φάση για όλες τις συγκεντρώσεις

$\chi > 0$: Απωση μεταξύ μονομερών A/B

A-A και B-B προτιμώνται έναντι του A-B

Αποτέλεσμα: Μπορεί να έχουμε ετερογένεια. Το κλειδί είναι η εξάρτηση $\Delta \bar{F}_{mix}(\phi)$ για όλο το φάσμα συγκεντρώσεων ϕ .

Αυτό εξαρτάται από τα χ, N_A, N_B .

ΕΙΝΑΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ ΓΙΑ ΕΝΑ ΜΕΙΓΜΑ ΝΑ ΓΝΩΡΙΖΟΥΜΕ ΤΟ χ .

Μία μέθοδος εκτίμησης του χ : Μέθοδος των Hildebrand και Scott

Σε μη-πολικά μείγματα τα διαφορετικά συστατικά μόρια αλληλεπιδρούν με δυνάμεις διασποράς (van der Waals). Το χ υπολογίζεται με βάση των παράμετρο διαλυτοποίησης δ (solubility parameter). Το δ σχετίζεται με την ενέργεια εξαέρωσης ΔE του μορίου.

Για ένα μόριο ουσίας A, $\delta_A = \left[\frac{\Delta E_A}{v_A} \right]^{1/2}$ όπου $v_A = \text{όγκος μορίου A}$
 $v_A = N_A v_0$

$\frac{\Delta E_A}{v_A}$: πυκνότητα ενέργειας ουσίας (cohesive energy density) \uparrow όγκος δείκτη
 \Rightarrow ενέργεια αλληλεπίδρασης στη μονάδα όγκου μεταξύ μορίων στην ομογενή καθαρή κατάσταση A.

Ανά θεση, η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι $\frac{\sum \chi_{AA}}{2}$ για μέρος Α ομογενές, οπότε:

$$-\frac{\sum \chi_{AA}}{2} = v_0 \frac{\Delta E_A}{v_A} = v_0 \delta_A^2$$

Το κεντρικό πρόσημο οφείλεται στο ότι $\chi_{AA} < 0$ ενώ $\Delta E_A > 0$

Αντίστοιχα, έχουμε $-\frac{\sum \chi_{BB}}{2} = v_0 \frac{\Delta E_B}{v_B} = v_0 \delta_B^2$ για το Β.

και $-\frac{\sum \chi_{AB}}{2} = v_0 \delta_A \delta_B$ (μέσα γεωμετρική προσέγγιση)

Από τον ορισμό του $\chi = \frac{\sum}{2} \frac{1}{kT} [\sum \chi_{AB} - \chi_{AA} - \chi_{BB}]$

με αντικατάσταση καταλήγουμε: $\chi = \frac{v_0}{kT} (\delta_A - \delta_B)^2$

Σημείωση: $\chi > 0$ (για μη-πολικές αλληλεπιδράσεις)

Σημείωση: Για ισχυρές πολικές αλληλεπιδράσεις ή ειδικές όπως δεσμοί υδρογόνου, η άνω προσέγγιση για το $\chi (> 0)$ δεν ισχύει.

ΠΡΟΣΟΧΗ

Μεταβολή όγκου: Κύρια παραδοχή της θεωρίας Flory-Huggins είναι ότι δεν υπάρχει μεταβολή όγκου κατά την ανάμιξη.

Επίσης θεωρεί ότι διαφορετικά μονομερή (των Α, Β) στοιβαίγονται το ίδιο εύκολα στις θέσεις του πλέγματος.

Αυτά δεν είναι ρεαλιστικά για τα περισσότερα μείγματα. Αλλά δεν είναι πλήρως γνωστό πως επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις.

Όλες οι αποκλίσεις από το μοντέλο του πλέγματος εμπεριέχονται (με όχι κατανοητό τρόπο) στην παράμετρο αλληλεπίδρασης χ . Συνήθως $\chi = \chi(\phi, M, T)$ αλλά οι λεπτομέρειες αυτών των εξαρτήσεων δεν είναι γνωστές.

Εμπειρική έκφραση εξάρτησης από θερμοκρασία (η εντονότερη): $\chi(T) \approx A + \frac{B}{T}$

A = εντροπικό μέρος

$\frac{B}{T}$ = ενθαλπικό μέρος

Τιμές των A και B είναι γνωστές (και διαδεδομένες) για διαφορετικά Τεύχη πολυμερών.

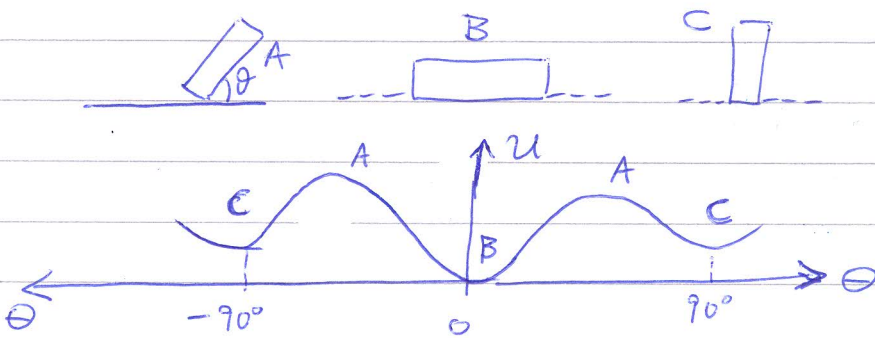
Συχνά τα ισότροπικά μείγματα έχουν μικρό θετικό χ (πχ πρωτοκυβάνια και δευτεροκυβάνια πολυμερή) που σημαίνει ότι διαχωρίζονται μόνο σε μέρη ΔB .

Λειτουργικές μικροδομές του πολυμερούς (πχ τακτικότητα) επηρεάζουν το χ .

Τα A και B έχουν μικρή εξάρτηση από το μοριακό βάρος.

Όλες οι ατέλειες της θεωρίας Flory-Huggins κρύβονται στο χ .
 Η θεωρία αυτή αποτελεί πλήρη θερμοδυναμική θεωρία μίξευσης.

ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ / ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ

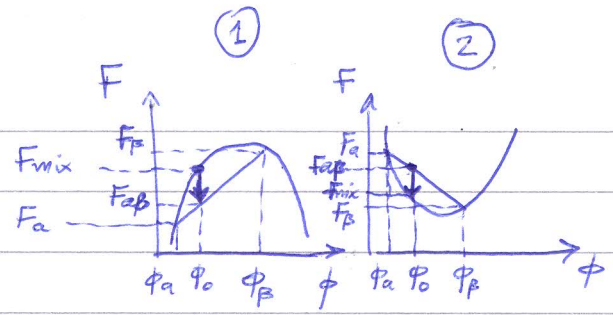


A ασταθής

B ευσταθής

C μετασταθής

Αν θεωρήσουμε ομογενές μείγμα σύστασης ϕ_0 με εξωτερική ενέργεια $F_{mix}(\phi_0)$ που είναι κυρτή ή κοίτη.
 convex concave



Διφορικό υλινό (πυρκαμπίς)
 Διαχωρίζεται σε καταστάσεις (φάσεις)
 α και β.

Κριτήριο σταθερότητας: Σύγκριση $F_{mix}(\phi_0)$ και $F_{a\beta}(\phi_0)$

↑ ανάμειξη ↑ διαχωρισμός

Γενικά Σύστημα με ϕ_0 Διαχωρίζεται σε { α-φάση ϕ_a
 β-φάση ϕ_B

Οι ποσότητες κάθε φάσης δίδονται από τον κανόνα των μολών:

$$\phi_0 = f_a \phi_a + f_B \phi_B$$

$$\begin{cases} f_a \text{ κλάσμα όγκου υλινού με } \phi_a \\ f_B = 1 - f_a \rightarrow \phi_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_a = \frac{\phi_B - \phi_0}{\phi_B - \phi_a} \\ f_B = \frac{\phi_0 - \phi_a}{\phi_B - \phi_a} \end{cases}$$

Η ελεύθερη ενέργεια της φασικά διαχωρισμένης κατάστασης (demixed state) είναι ο μέσος όρος των ελεύθερων ενεργειών των καταστάσεων α και β, κατάλληλα επιμερισμένων (ως άνω):

$$F_{a\beta}(\phi_0) = f_a F_a + f_B F_B = \frac{(\phi_B - \phi_0) F_a + (\phi_0 - \phi_a) F_B}{\phi_B - \phi_a}$$

Το ενδιάμεσο γράφημα στα άνω σχήματα είναι αποτέλεσμα της άνω γραμμικής εξάρτησης $F_{a\beta}(\phi_0)$ των συνδεδεμένων F_a και F_B με τις συγκεντρώσεις (ομοιοότητες) ϕ_a και ϕ_B .

Ρόλος καμυγότητας: Η τοπική καμυγότητα της ελεύθερης ενέργειας καθορίζει την τοπική ευστάθεια.

Για κοίλη καμύλη (Σχήμα 1) άνω το σύστημα μπορεί αυθόρμητα να μειώσει την ελεύθερη ενέργειά του διαχωρίζοντας φασικά σε 2 καταστάσεις, αφού $F_{a\beta}(\phi_0) < F_{mix}(\phi_0)$.

Για κυρτή καμπύλη (Σχήμα 2) οποιαδήποτε κατάσταση ανάμειξης έχει μικρότερη ελεύθερη ενέργεια από οποιαδήποτε κατάσταση διαχωρισμού και $F_{mix}(\phi_0) < F_{sep}(\phi_0)$ και κατά συνέπεια η κατάσταση ανάμειξης είναι τοπικά ευσταθής.

Ποσοτικά κριτήρια τοπικής ευσταθείας:

$\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} > 0$ ευσταθής κατάσταση

$\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} < 0$ ασταθής κατάσταση

Για ιδανικά μείγματα $\Delta \bar{U}_{mix} = 0$ και η καμπύλη ενέργειας είναι κυρτή για όλα τα ϕ .

$$\frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi} = -T \frac{\partial \Delta \bar{S}_{mix}}{\partial \phi} = kT \left[\frac{\ln \phi}{N_A} + \frac{1}{N_A} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_B} - \frac{1}{N_B} \right]$$

Σημείωση: Η πρώτη παράγωγος κλείνει για $\phi \rightarrow 0$ και $\phi \rightarrow 1$

$$\frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi^2} = kT \left[\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} \right] > 0$$

\Rightarrow ομογενή ιδανικά μείγματα πάντα σταθερά για όλα τα ϕ
 λόγω της εντροπίας που προάγει ανάμειξη.

Από την άλλη πλευρά, στην υπόθετική περίπτωση που υπάρχει ενεργειακή αλληλεπίδραση στο μείγμα $\Delta \bar{U}_{mix} = \chi \phi(1-\phi) kT$ και η εντροπική είναι αμελητέα (όταν πλησιάσουμε το απόλυτο μηδέν) έχουμε:

$$\frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2 \Delta \bar{U}_{mix}}{\partial \phi^2} = -2\chi kT$$

με χρήση των ορίων του $\chi \Rightarrow \frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi^2} = -2k_B \quad (T \rightarrow 0)$

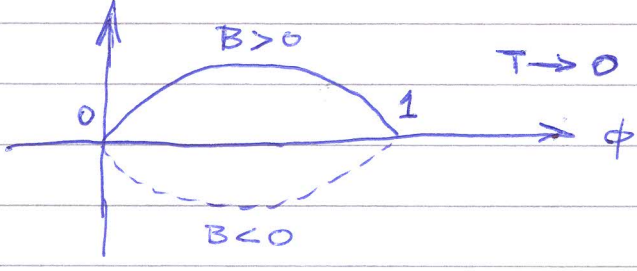
$\chi = A + \frac{B}{T}$ Το B περιγράφει την θερμοκρασιακή εξάρτηση του χ .

Αν τα μονομερή $A-B$ προτιμούν από $A-A, B-B \Rightarrow$

$$\Rightarrow \chi_{AB} > \frac{\chi_{AA} + \chi_{BB}}{2} \quad \eta' \quad B > 0 \Rightarrow \text{κοίλη καμπύλη } \Delta \bar{F}_{mix}$$

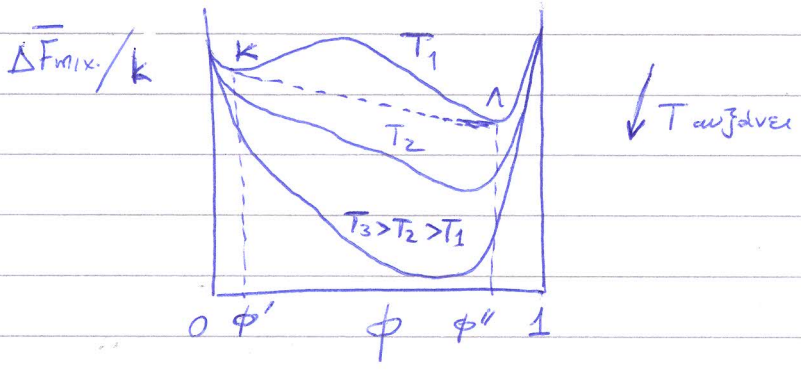
\Rightarrow τα ομογενή μείγματα A/B είναι ασταθή για όλα τα ϕ στο $T \rightarrow 0 \Rightarrow (\chi > 0)$.

Αν $\chi_{AB} < \frac{\chi_{AA} + \chi_{BB}}{2}$ ή $B < 0 \Rightarrow$ κορυφή καμύλη \Rightarrow ΕΥΣΤΑΘΗ μείγματα $\chi < 0$.



Πραγματικά μείγματα με εντροπιική + ενθαλπική συνεισφορά:

$$\frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2 \Delta \bar{U}_{mix}}{\partial \phi^2} - T \frac{\partial^2 \Delta \bar{S}_{mix}}{\partial \phi^2} = kT \left[\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_A (1-\phi)} \right] - 2\chi kT$$



Μεγάλες θερμοκρασίες: κορυφή καμύλη στις 2 άκρες του ϕ . Υπερισχίνει ο εντροπιικός όρος της ενέργειας ανάμειξης. Συνεπώς οι 2 ακραίες περιπτώσεις μικρών και μεγάλων ϕ είναι ευσταθείς (ανάμειξη).

Μείωση θερμοκρασίας: Μικρότερη συνεισφορά της εντροπιίας ανάμειξης \Rightarrow ενέργεια (απωστική) αλληλεπίδρασης γίνεται σημαντική σε ενδιαμέσους ϕ .

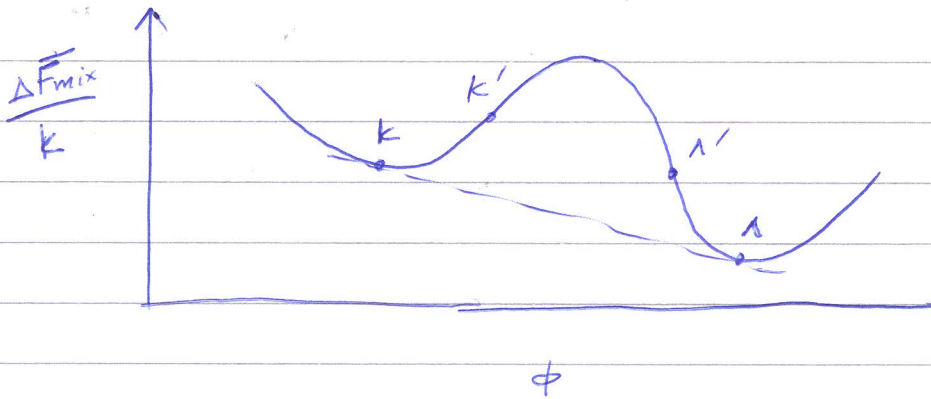
Χαμηλές θερμοκρασίες: Κάτω της κρίσιμης θερμοκρασίας $T < T_c$, υπάρχει ένα εύρος ϕ με κοίλη καμύλη \Rightarrow ενδιαμέσους συστάσεις είναι ασταθείς.

Υπάρχουν φασικά διαχωρισμένες καταστάσεις με μικρότερη ελεύθερη ενέργεια σε σχέση με την ομογενή φάση.

Ισορροπία απαιτείται στις μικρότερες τιμές ενέργειας για την κοίλη κατάσταση. Αυτές είναι οι K, Λ και συνδέονται με μία ευθεία γραμμή που είναι κοινή εφαπτομένη της καμύλης ελεύθερης ενέργειας. Οι φάσεις κερδίζουν από τον κανόνα κοινής εφαπτομένης (common tangent rule).

\Rightarrow ισότητα χημικών δυναμικών κάθε συστατικό στις 2 φάσεις.

Οι 2 συστάσεις ισορροπίας είναι ϕ' και $\phi'' \rightarrow$ προσδιορίζονται από κλίμα του μοχλού. Για $0 < \phi < \phi'$ και $\phi'' < \phi < 1 \Rightarrow$ ομογενώς αναμεταγμένο ευσταθές μείγμα.



Miscibility gap:

Χώρος (διάκενο) αναμειγνύσεως

Είναι ανάμεσα στα K και Λ.

Χαρακτηρίζεται από κορυφές και μεταστροφές περιοχές.

Αυτές διαχωρίζονται από το σημείο μεταβολής ελάσης (inflection point). Στο σημείο

αυτό, $\frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \phi^2} = 0$. Ανάμεσα στα 2 σημεία αλλαγής, K' και Λ', η δεύτερη παράγωγος είναι $< 0 \Rightarrow$ κορυφές.

ΑΣΤΑΘΕΙΑ \Rightarrow spinodal decomposition
ασταθής διάσπαση

Μικρές διακυμάνσεις σύστασης χαρακτηρίζουν την ελεύθερη ενέργεια και οδηγούν σε διαχωρισμό φάσης.

Περιοχές ανάμεσα σε διαχωρισμό ισορροπίας και inflection

(K-K' και Λ-Λ'): $\frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \phi^2} > 0$. Όμως, αν και η ελεύθερη

ενέργεια ομογενούς κατάστασης είναι μεγαλύτερη της διαχωρισμένης (κοινή εφαρμογή) η κατάσταση ανάμειξης είναι μετασταθής, δηλ. τομικά ευσταθής για μικρές διακυμάνσεις σύστασης.

Μεγάλες $\Delta \phi$ χρειάζονται για θερμodynamic ισορροπία (διαχωρισμός).

Ο διαχωρισμός φάσης προχωρεί μέσω πυρήνων και ανάπτυξης (nucleation and growth).

Μεγάλο $\Delta \phi$ δημιουργεί τομέα μεγαλύτερο από κρίσιμο μέγεθος πυρήνα (πν καθορίζεται από επιφανειακή τάση φάσεων).

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ

Γενική περίπτωση πολυμερικού μείγματος:

$$\Delta \bar{F}_{mix} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right]$$

Κοινή φασιοποιημένη \Rightarrow φασικό όριο (phase boundary):

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi'} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi''} = 0 \Rightarrow kT \left[\frac{\ln \phi}{N_A} + \frac{1}{N_A} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_B} - \frac{1}{N_B} + \chi(1-2\phi) \right]$$

Για συμμετρικό μείγμα: $\frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi} = kT \left[\frac{\ln \phi}{N} - \frac{\ln(1-\phi)}{N} + \chi(1-2\phi) \right]$
 $N_A = N_B = N$

(φασιοποιημένη) $\Rightarrow \left. \frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi'} = \left. \frac{\partial \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi''} = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow kT \left[\frac{\ln \phi}{N} - \frac{\ln(1-\phi)}{N} + \chi(1-2\phi) \right] = 0 \Rightarrow \text{γραμμή μετασχηματισμού binodal line}$$

$$\Rightarrow \chi_b = \frac{1}{2\phi-1} \left[\frac{\ln \phi}{N} - \frac{\ln(1-\phi)}{N} \right] = \frac{\ln(\phi/(1-\phi))}{N(2\phi-1)}$$

↑
binodal

$$\chi = A + B/T \Rightarrow T_b = \frac{B}{\frac{\ln(\phi/(1-\phi))}{N(2\phi-1)} - A}$$

επιπλέον,
 Binodal = γραμμή συνυπαρξής (coexistence) — coexistence curve

Σημείο inflection $\Rightarrow \frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{mix}}{\partial \phi^2} = 0$

$$\Rightarrow kT \left[\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} - 2\chi \right] = 0$$

\Rightarrow γραμμή αστάθειας — spinodal

$$\Rightarrow \chi_s = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} \right] \text{ και } T_s = \frac{B}{\frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} \right] - A}$$

spinodal

Κρίσιμη οφθαλμία: Το χαμηλότερο σημείο στη γραμμική απόσταση \Rightarrow

$$\frac{\partial \chi_s}{\partial \phi} = 0 = \frac{1}{z} \left[-\frac{1}{N_A \phi^2} + \frac{1}{N_B (1-\phi)^2} \right] \Rightarrow \phi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$$

κρίσιμη οφθαλμία

Από εφίπωση για $\chi_s(\phi)$, όταν $\phi = \phi_c \Rightarrow \chi_c = \frac{1}{z} \left[\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right]^2$

Και από $\chi = A + \frac{B}{T} \Rightarrow T_c = \frac{B}{\chi_c - A} = \frac{B}{\frac{1}{z} \left[\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right]^2 - A}$

Εφαρμογή σε συμμετρικό μείγμα $N_A = N_B = N$:

$$\phi_c = \frac{1}{2} \quad \chi_c = \frac{z}{N} \quad (\text{μικρή!})$$



Για μείγματα μεγάλων ΜΒ συνήθως $\chi > \chi_c$

\Rightarrow διαχωρισμένα για εύρος ϕ

(μέσα στο χώρο κράτησης)

Τότε δημιουργούνται ομογενή (1 φάση) μείγματα: όταν $0 < \chi < \chi_c$ (μικρή άσκηση) ή όταν υπάρχει έλξη ανάμεσα στα συστατικά ($\chi < 0$).

Εφαρμογή σε διαλύματα πολυμερών: $N_A = N, N_B = 1$

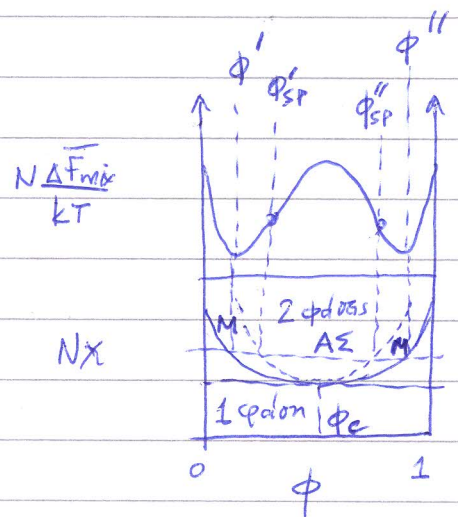
$$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{N} + 1} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{χαμηλή κρίσιμη οφθαλμία.}$$

$$\chi_c = \frac{1}{z} + \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{2N} \approx \frac{1}{z}$$

Για $\chi < \chi_c \Rightarrow$ ομογενές διάλυμα σε όλα τα ϕ .

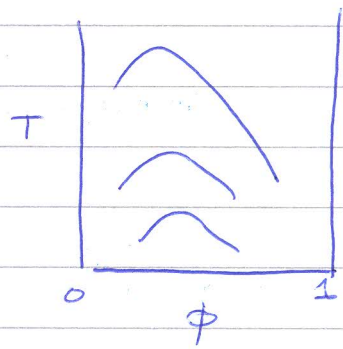
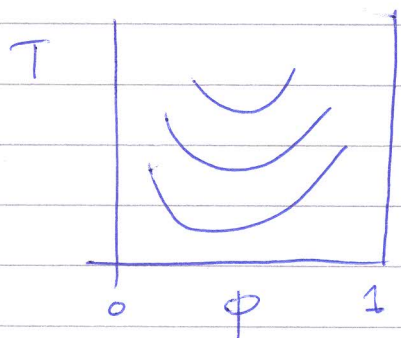
$\chi > \chi_c \Rightarrow$ χώρος διαχωρισμού

Γενικό διάγραμμα φάσεων:



AΣ = ατομάδια
M = μεταπτώδια

Παραδείγματα



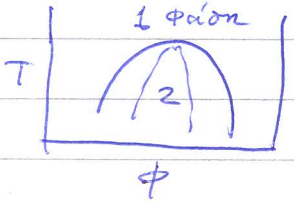
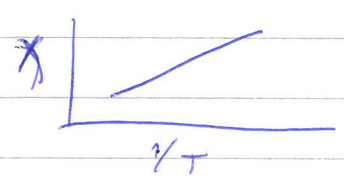
Αν $B > 0 \Rightarrow \chi \downarrow$ όταν $T \uparrow$
 $T > T_c \Rightarrow$ ομογενής

Upper Critical Solution Temperature
UCST

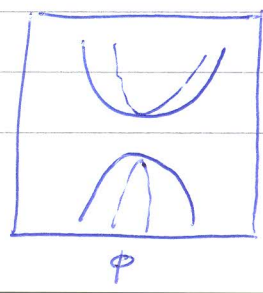
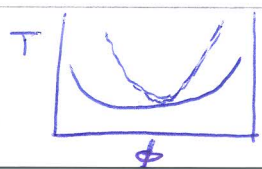
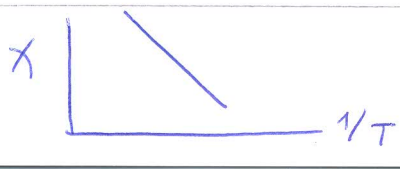
Αν $B < 0 \Rightarrow \chi \downarrow$ όταν $T \downarrow \Rightarrow$
 $T < T_c \Rightarrow$ ομογενής

Lower Critical Solution Temperature
LCST

$B > 0$ συχνότερη περίπτωση.



Ανάδοξα με το $B(T)$:



Εάν τα 2