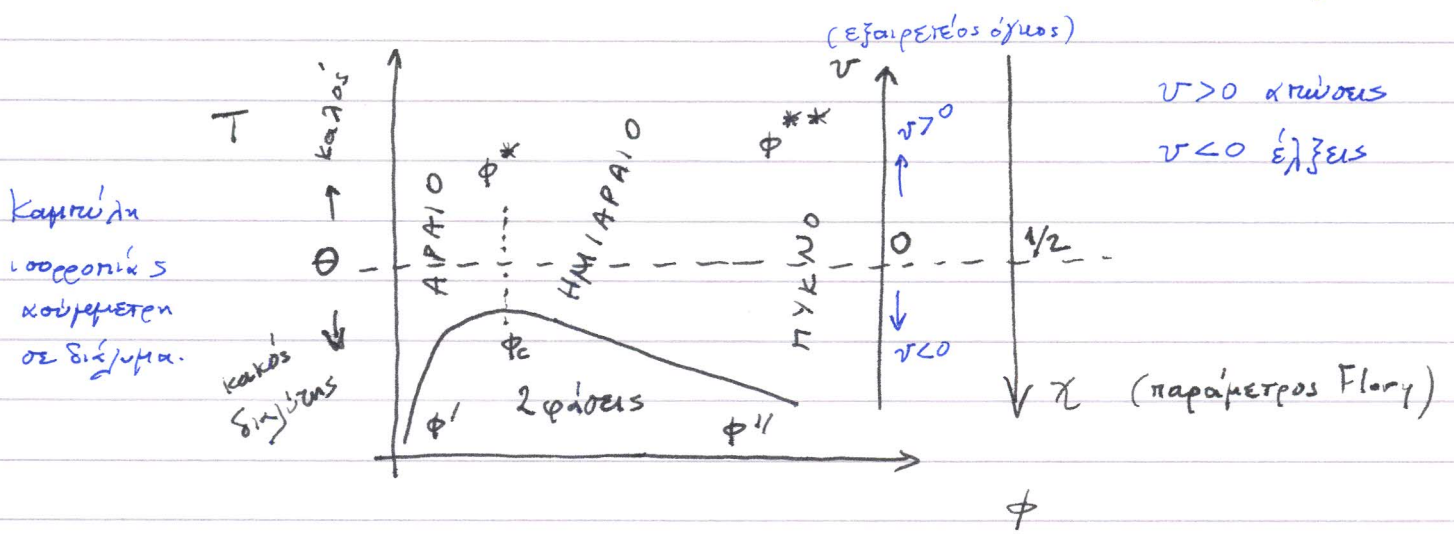


ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Σκοπός: Διαμορφώσεις πολυμερικών αλυσίδων σε διαφορετικές ποιότητες διαλύτες.

Επίδραση βαθμού πολυμερισμού N και κλάσματος όγκου ϕ .



Γενική εκφράσεις:



Πολυμερικό "κουβάρι"

Αδιατάρακτο μέγεθος - κβότανον άκρου-άκρου (κλιη)

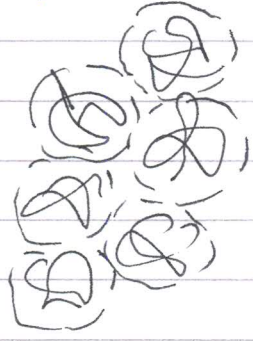
$$R_0 = b N^{1/2}$$

↑
βαθμός πολυμερισμού
↑
μήκος μονομερούς κλιη

Συγκέντρωση επικάλυψης

$$\phi^* = \frac{N b^3}{R^3}$$

$$\left[C^* = \frac{M}{k_A \left(\frac{4}{3}\pi\right) R^3} \right]$$



"Ομοιομορφία" => μέση συγκέντρωση διαλύματος είναι η συγκέντρωση μονομερών σε ένα κουβάρι

$$R = \alpha R_0 \quad \alpha = \text{παράμετρος διόγκωσης}$$

Διάλυτος: $\theta \Rightarrow \alpha = 1$

καλός $\Rightarrow \alpha > 1$

κακός $\Rightarrow \alpha < 1$

Διόγκωση ($\alpha \sim N^{1/10}$)

συρρίκνωση ($\alpha \sim N^{-1/6}$)

Παράμετρος Flory: $\chi(T) = A + \frac{B}{T}$ Συνήθως γιά πολυμερή $A=0, B>0$

Συνθήκες $\theta \Rightarrow v=0 \Rightarrow (1-2\chi)b^3 \approx \frac{T-\theta}{T} = 0 \Rightarrow \chi = \frac{1}{2}$

Φυσική σημασία όρων: b^3 στερεϊκές αιώσεις μονομερών
 $-2\chi b^3$ έλξεις μονομερών υαθονοδαίμενες από τον διαλύτη

Ιδανική συμπεριφορά $\rightarrow R = b\sqrt{N}$

$$\therefore \phi_{\theta}^* = \frac{Nb^3}{R^3} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$\phi < \phi_{\theta}^* \Rightarrow$ κρικό διάλυμα

$\phi > \phi_{\theta}^* \Rightarrow$ ΗΜΙΑΡΑΛΟ - Αλλοοδιείδωση (Semidilute).

Το μεγαλύτερο "μέρος" του διαλύματος εξακολουθεί να είναι δικύβος αλλά οι επικρατούμενες αιώσεις (κουβάρια) καθορίζουν τις ιδιότητες.

Ιδανικές αιώσεις γύρω από το σημείο θ :

Για πραγματικές αιώσεις, σε $T \neq \theta$ οι διαστάσεις αποκλίνουν από την ιδανική συμπεριφορά για μεγέθη μεγαλύτερα του θερμικού "blob"

$$\xi_T = \frac{b^4}{|v|}$$

Η αιώσα είναι ιδανική αν $R < \xi_T \Rightarrow R = bN^{1/2}$

Τότε: $|v| = |1-2\chi|b^3 \approx \left| \frac{T-\theta}{T} \right| b^3 \approx \frac{b^3}{\sqrt{N}}$

$$\therefore T \approx \theta \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{N}} \right) \left. \begin{array}{l} T > \theta \text{ Διόγκωση} \\ T < \theta \text{ συρρίκνωση} \end{array} \right\}$$

Κακός Διαλύτης

(Μείγμα A/B, Θεωρία Flory-Huggins)

Διάλυμα \Rightarrow

$N_A = N$ $N_B = 1$ (Διαλύτης)

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{ενθαλπία}}$

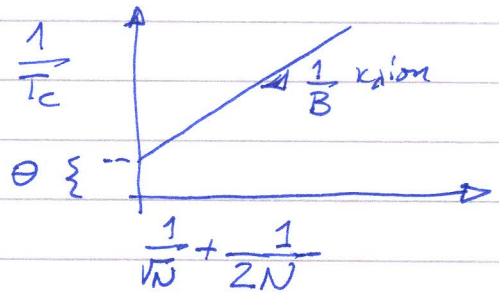
$$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{N} + 1} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (N \gg 1)$$

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

Ιδανικές συνθήκες: $\phi_{\theta}^* \approx \phi_c$

$$T_c = \frac{B}{\chi_c - A} = \frac{1}{B} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{2N} - A \right] \quad \chi = \frac{1}{2} = A + \frac{B}{\theta}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{B} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{2N} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Δηλαδή } T_c \text{ και } \theta \text{ είναι} \\ \text{κοιτά'}$$



Τρόπος εύρεσης θ κηό χρέσημα

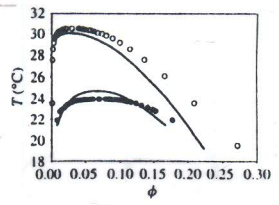
$$\frac{1}{T_c} \text{ vs. } \left(\frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{2N} \right)$$

Πρόβλημα:

Η άνω θεωρητική ανάπτυξη, πάλι είναι
Θεωρία Μέσων Πεδίων (MFT = Mean Field Theory)

κδωντεί να περιγράψει με επιτυχία τα πειραματικά
δεδομένα:

Δεδομένα T vs ϕ (Διάγραμμα φάσης)
 \downarrow κύκλοι (Διαφορετικά μοριακά βάρη)
Γεχημές = MFT



Υπάρχει η παράμετρος τάξης που "οδηγεί" το σύστημα ποικυμερές/διαλύτης στην θερμοδυναμική του ισορροπία.

Αυτή είναι ουσιαστικά η διαφορά πωρότητας μεταξύ των

φάσεων που συνπαίρνουν,
$$PT = \left| \phi_{\text{ομοιογενής ομώπληξη παράμετρος-δικτύου}} - \phi_{\text{διφοροποιημένη περιοχή}} \right| = \phi'' - \phi'$$
 (βλ. διάγραμμα)

Η PT μεταβάλλεται με ένα εκθετικό νόμο καθώς προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο.

$$\phi'' - \phi' \sim (\chi - \chi_c)^\beta \sim (T_c - T)^\beta$$

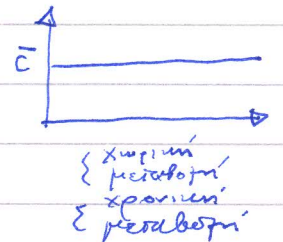
Η MFT προβλέπει ότι $\beta \approx \frac{1}{2}$

Το πρόβλημα είναι ότι δεν υπάρχει συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα στην κρίσιμη περιοχή (critical region), δηλ. λίγο πάνω από το T_c (λίγοι βαθμοί °C ή και 1°C κάτω του T_c).

Ο λόγος που η MFT "δεν δουλεύει" εκεί είναι ότι υπάρχουν ισχυρές διακυμάνσεις συγκέντρωσης (concentration fluctuations)

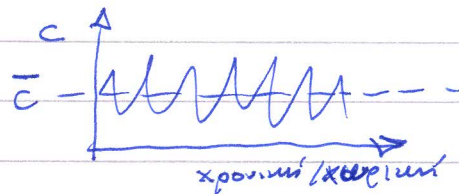
Διακδη

MFT προβλέπει ομοιομορφη συγκέντρωση $c = \bar{c}$ στην κρίσιμη περιοχή (ομοιομορφη κατανομή μονομερών)



Αλλά η πραγματικότητα είναι

διαφορετική



Το έρος της κρίσιμης περιοχής $(T - T_c)$ στην οποία κινουχάνει η MFT λόγω διακυμάνσεων δίδεται από το κριτήριο του Ginzburg.

Στα αραιά διαλύματα έχουμε πολλές διακυμάνσεις
Στα πυκνά λιγότερες διακυμάνσεις.

Ποσοτική περιγραφή διακρίσεων (συγκρίσεων): Γίνεται με χρήση της παραμέτρου επικάλυψης (overlap parameter) $P = \frac{\phi V}{N \nu_{\text{μονομερ}}}$.
 Αν $P > 1$ η MFT δουλεύει.

Φυσικά το P δίνει τον μέσο αριθμό αλυσίδων σε ένα όγκο (βιόμακρο) που έχει διασπαστεί τυχαία σε μία περιοχή. (Κάθε σαν βιόμακροληψία).

Για $\phi = \phi^* \Rightarrow P = 1$

Για μείγμα A/B στο κρίσιμο σημείο, $P_c = \frac{\phi_c}{\phi_A} = \frac{\phi_c R_A^3}{N_A b^3} \Rightarrow$

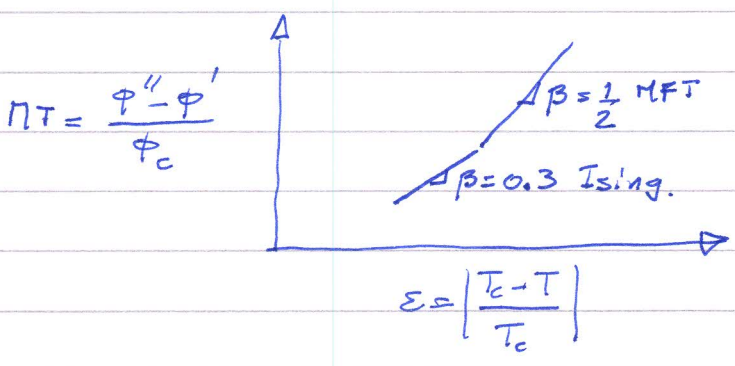
$\Rightarrow P_c = \phi_c \frac{\sqrt{N_A}}{N_A + \sqrt{N_B}}$

Ειδικές περιπτώσεις: $\left\{ \begin{array}{l} N_A = N_B = N \gg 1, \phi_c = \frac{1}{2}, P_c = \frac{\sqrt{N}}{2} \gg 1 \rightarrow \text{MFT} \\ N_A \gg N_B \Rightarrow P_c \approx \sqrt{N_B} \rightarrow \begin{cases} \text{MFT αν } N_B \gg 1 \\ \text{οχι MFT αν } N_B = 1 \end{cases} \end{array} \right.$
 (Διάγραμμα)

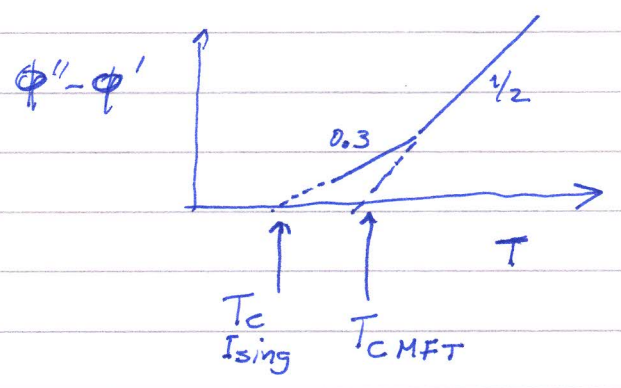
Λύση στο πρόβλημα MFT με Κρίσιμες Θεωρίες

(Critical Theories: μετασχηματισμοί / μεταπτώσεις φάσεων κοντά στο κρίσιμο σημείο)

↓ Μοντέλο του Ising

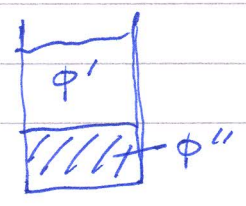


Σημαντικό γιατί οδηγεί στον σωστό προσδιορισμό του T_c :
 (άρα διαγράμματος φάσεων)



Κάτω από το κρίσιμο σημείο έχουμε δύο φάσεις:

Φάση ομοιοστα σε ποικυμίες \rightarrow ισόμα $\rightarrow \phi''$
 Φάση ομοιοστα σε διατάξη \rightarrow υπερκείμενο υγρό $\rightarrow \phi'$



Κλάσμα όγκου συνυπάρχοντος υγρού: $\phi'' = 2\chi - 1 = \frac{-v}{b^3} = \frac{N b^3}{R_{gl}^3}$

"gl" = globule = σφαιρικό κουβάρι
(λόγω κακού διαλύτη)

$$R_{gl} \approx \frac{b N^{1/3}}{(2\chi - 1)^{1/3}} \approx \frac{b^2 N^{1/3}}{1 v^{1/3}}$$

Τα globules είναι σαν μικρές σταγόνες (σωματίδια)

με σφαιρικό σχήμα (λόγω επιφανειακής τάσης)

Μέσα στο globule τα μονομερή έλκονται μεταξύ τους -

Στην εξωτερική επιφάνεια των globule τα μονομερή βρίσκονται σε επαφή με τον διαλύτη: η επιπλέον ελκτική ενέργεια των μονομερών στην επιφάνεια "προέρχεται" από την επιφανειακή τάση.

Η έλξη είναι $O(kT)$ \Rightarrow επιφ. τάση = $O(kT \text{ ανά θερμικό blob στην επιφάνεια})$
τάξη μεγέθους

$$\Rightarrow \gamma \approx \frac{kT}{\xi_T^2} \approx \frac{kT v^2}{b^8} \approx \frac{kT}{b^2} (2\chi - 1)^2$$

επιφ. τάση globule

Συνολική επιφανειακή ενέργεια = $\gamma R_{gl}^2 \approx kT \frac{R_{gl}^2}{\xi_T^2} \approx kT (2\chi - 1)^{4/3} N^{2/3}$

Το πάχος της διεπιφάνειας globule-διαλύτη = $O(\xi_T) \approx \frac{b}{2\chi - 1}$

Λόγω της επιφ. ενέργειας τα globules θα σφαιροποιούν και τελικά θα δημιουργηθεί υγρό ϕ'' σε ισορροπία με το υπερκείμενο υγρό ϕ' .

Η ισορροπία καθορίζεται από το ισοζύγιο ενέργειας, δηλ.

κνάρκεια στην επιφ. ενέργεια των globule και των μεταφορικών εντροπικών $kT \ln \phi$

Συνεπώς, $\gamma R_{gl}^2 + kT \ln \phi = 0 \Rightarrow \frac{\phi'}{\phi''} = \exp\left[-\frac{\gamma R_{gl}^2}{kT}\right]$

Αυτό το ισοζύγιο οδηγεί στον υπολογισμό της γ του globule.

Επίσης αυτό αποτελεί την διαφορά από ΜFT

(λόγω διαλύτη έχουμε $\rho \ll 1$).

Καλός Διαλύτης : Βασικό χαρακτηριστικό είναι η διόγκωση (swelling). Είναι το άνω μέρος του διαγράμματος φάσης. Διόγκωση συμβαίνει σε συνθήκες (T) όπου η αλληλεπίδραση εφαιρέσιμου όγκου μέσα σε κάθε αμυίδα είναι μεγαλύτερη από kT.

Πρόβλεψη Flory $\nu > \frac{b^3}{\sqrt{N}} \Rightarrow R \approx b \left(\frac{\nu}{b^3} \right)^{\frac{2\nu-1}{\nu}} N^{\frac{1}{\nu}} \quad \nu = 0.588$

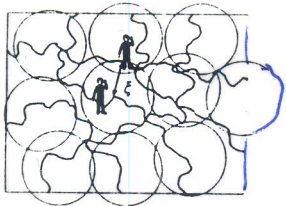
↑ για διογκωμένες κλωσίδες

↑ τυχαίως αυτο-αποφευγόμενος περίπατος θερμικών blobs (self-avoiding walk of thermal blobs)

Συγκέντρωση επικάλυψης:

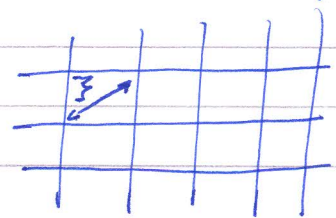
$$\phi^* = \frac{Nb^3}{R^3} = \left(\frac{b^3}{\nu} \right)^{6\nu-3} N^{1-3\nu} \Rightarrow \begin{cases} \phi^* \sim N^{-0.76} \\ \phi_{\theta}^* \sim N^{-0.5} \end{cases}$$

Για $\phi > \phi^*$ και $\phi^* < \phi \ll 1$ (πολύ διαλύτης) έχουμε την ημι-αραιή περιοχή (με χαμηλό κλάσμα όγκου πολυμερούς).



Εντωπίτησση αυτής της αλληλοδιείσδυσης των κλωσών, το σημαντικό στοιχείο είναι το μήκος συσχέτισης ξ (correlation length). Σε εύρος μήκους μικρότερο του ξ ένα μονομερές επικοινωνεί μόνο με μονομερή της ίδιας αμυίδας. Αντίθετα για εύρος μεγαλύτερο του ξ , το συγκεκριμένο μονομερές επικοινωνεί με άλλα μονομερή άλλων αμυίδων. Μία γενική αναλογία είναι ένα δίκτυο (τον φάρα) όπου το ξ είναι ποσοτικά το μέγεθος του mesh του δικτύου (η απόσταση των κόμβων)

Ετσι, ξεχωρίζουμε τις επιμοριακές (απόσταση $< \xi$) από τις διαμοριακές (απόσταση $> \xi$) αλληλεπιδράσεις.



Για χαρακτηριστικό μήκος $< \xi \Rightarrow$ το μονομερές περιβάλλεται από διγύρι
και άλλα μονομερή της ίδιας αλυσίδας.

Μέσα σε ένα όγκο blob τυπικού μεγέθους ξ υπάρχουν g μονομερή.
($g = \text{monomers} / \text{blob}$) -

Μέσα σε αυτό το blob το τμήμα της αλυσίδας (\sim βαθμιαία πολυμερισμός)
συμπεριφέρεται σαν αλυσίδα σε αραιό διάλυμα, οπότε:

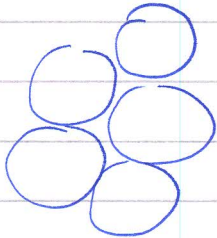
$$\xi \approx b \left(\frac{v}{b^3} \right)^{2\nu-1} g^\nu$$

Αναλογία ιδανική:

$$\left[\begin{array}{l} R = b N^{1/2} \\ \xi = b g^{1/2} \end{array} \right]$$

Μέσα στο blob (μέγεθος $< \xi$) είμαστε δηλ. στην ίδια αλυσίδα
και δεν καταλαμβάνουμε την ημισφαιρική περιοχή (αστηνεμετάδοσης).

Οι όγκοι blobs εδώ λέγονται όγκοι συσχέτισης (correlation volumes)
και είναι αυτοί που καλύπτουν τον χώρο (space filling) σε διάλυμα.



Επικαλύπτονται στην συσχέτιση επικάλυψης (overlap)
όπως "πακετάρονται σπανά" (close packing).

Τότε, σε αντιστοιχία με την περιφερική ιδανικής αλυσίδας,

$$\phi \approx \frac{g b^3}{\xi^3}$$

Συνεπώς, $\phi = \left(\frac{\xi}{b} \right)^{1/\nu} \left(\frac{b^3}{v} \right)^{\frac{2\nu-1}{\nu}} \left(\frac{b}{\xi} \right)^3 \approx \left(\frac{b^3}{v} \right)^{\frac{2\nu-1}{\nu}} \left(\frac{\xi}{b} \right)^{-\left(\frac{3\nu-1}{\nu}\right)}$
(χρήση δύο σχέσεων)

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xi \approx b \left(\frac{b^3}{v} \right)^{\frac{2\nu-1}{3\nu-1}} \phi^{\frac{\nu}{3\nu-1}} \\ g \approx \left(\frac{b^3}{v} \right)^{\frac{3(2\nu-1)}{3\nu-1}} \phi^{\frac{-1}{3\nu-1}} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xi \sim \phi^{-0.76} \\ g \sim \phi^{-1.3} \end{array} \right.$$

(για ΚΑΘΟ Διάλυση)

Για χαρακτηριστικό μήκος $> \xi$ οι αστηνεμετάδοσεις εξαλείφουν όγκο
εξαιρούνται
αναγράφονται από τις επικαλυπτόμενες αστηνεμετάδοσεις αλυσίδες (screening).

Ένα ημιαραιό διάλυμα συμπεριφέρεται κατά ουσία σαν ένα τύγμα (melt) αλυσίδων που αποτελούνται από correlation blobs.
 Στην περίπτωση αυτή η διαμόρφωση της αλυσίδας περιγράφεται σαν τυχαίος περίπατος των correlation blobs (κυβή):

$$R = \xi \left(\frac{N}{g} \right)^{1/2} \quad \xi \leftrightarrow b \quad N/g \leftrightarrow N$$

Μπορούμε τώρα να βγάλουμε τις εξαρτήσεις $\xi(\phi)$ και $g(\phi)$, το $R(\phi)$:

$$R(\phi) \sim \xi \left(\frac{N}{g} \right)^{1/2} \sim b \left(\frac{\nu}{b^3 \phi} \right)^{\frac{\nu-1/2}{3\nu-1}} N^{1/2}$$

$$\Rightarrow \underline{R(\phi) \sim \phi^{-0.12}}$$

$$\left[R(\phi) = R_F \left(\frac{\phi}{\phi^{**}} \right)^{\frac{\nu-1/2}{3\nu-1}} \right]$$

↑
Flory (ιδανικό)

Σημαντικό αποτέλεσμα:

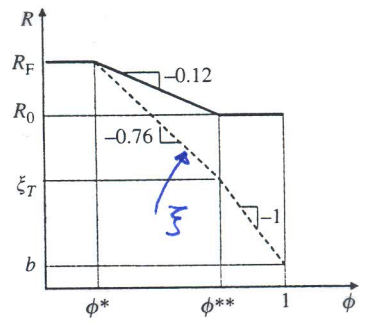
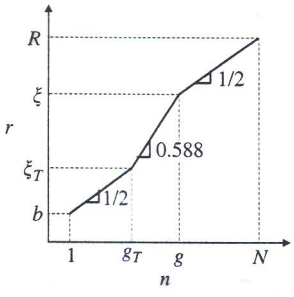
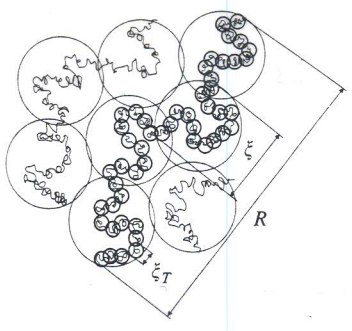
Η μέγιστη απόσταση άκρων-άκρων μιας αλυσίδας σε καλό διάλυμα μειώνεται (λίγο) με αύξηση της συγκέντρωσης

Αντίστοιχα \Rightarrow

$$\begin{cases} \xi_T = \frac{b^4}{\nu} \\ \xi = b \left(\frac{b^3}{\nu} \right)^{\frac{2\nu-1}{3\nu-1}} \phi^{-\frac{\nu}{3\nu-1}} \end{cases} \quad \left[\begin{array}{l} \phi^{**} \approx \frac{\nu}{b^3} \sim O(1) \\ R = R_0 \left(\frac{\phi}{\phi^{**}} \right)^{-\frac{\nu-1/2}{3\nu-1}} \\ \phi^* < \phi < \phi^{**} \end{array} \right]$$

Ανακεφαλαίωση συμπεριφοράς $R(N), R(\phi)$:

ϕ^{**} = όριο πυκνής περιοχής



n = αριθμός μοномерών

{	$\phi^* \leq \phi < \phi^{**}$	ημιαραινή περιοχή	Μίκος συσχέτισης - correlation blob ξ thermal blob ξ_T
	$\phi > \phi^{**}$	πυκνή περιοχή	τύγμα (ιδανικό) blobs

$b < r < \overset{\text{μίκος}}{\xi_T}$ Ιδανική αλυοειδκ (συμπεριφορά ιδανικής αλυοειδκ)

$\xi_T < r < \xi$ Αλληλεπιδράσεις εξαιρετέου όγκου - διάγκων

$r > \xi$ Επακράκαμψη ιδανικής συμπεριφοράς (screening)

ΑΘΕΡΜΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ (athermal)

Οι αλληλεπιδράσεις εξαιρετέου όγκου εξουδετερώνονται (screening)
μόνο στην κατάσταση τήγματος - $\xi \approx b \approx \xi_T, \phi = 1.$

ΟΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗMFT

ανάπτυξη virial

$$\Pi = kT \left[\frac{c_n}{N} + \frac{v}{2} c_n^2 + w c_n^3 + \dots \right]$$

$$= \frac{kT}{b^3} \left[\frac{\phi}{N} + \frac{v}{2b^3} \phi^2 + \frac{w}{b^6} \phi^3 + \dots \right]$$

Για $\phi \rightarrow 0 \Rightarrow \Pi = kT \frac{c}{N} \rightarrow c kT \frac{N_A}{M} = \frac{c}{M} RT$ van't Hoff

$\phi \uparrow \Rightarrow \uparrow \Pi$ (οσμωτική πίεση ανάλογη της πιθανότητας μέσω πεδίου για επαφή μονομερών - μονομερών):

$$\Pi \approx kT v c_n^2 \approx \frac{kT}{b^6} \phi^2 \neq f(M)$$

\uparrow
διμερές επαφή (δεν είναι συνάρτηση του μοριακού βάρους M)

$\therefore \Pi \neq f(M)$ σωστό αποτέλεσμα για ημιαραιά διαλύματα.

Η MFT δεν λαμβάνει υπ' όψη αλληλεπιδράσεις μονομερών στην αμύδα, αλλά θεωρεί ότι τα μονομερή κατανέμονται ομοιόμορφα σαν να είχαμε ένα διάλυμα μονομερών: Οι διμερές αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές. Λαμβάνουν χώρα όταν το κλάσμα όγκου είναι:

$$\phi_{2b} \approx \frac{b^3}{vN} \quad (\text{από εξίσωση 2 όρων virial expansion})$$

\uparrow
2-body

$$\text{Αλλά } \phi_{2b} < \phi^* \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \frac{b^3}{vN} < \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \frac{v}{b^3} > \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Αυτό το αποτέλεσμα μας λέει ότι έχουμε σημαντικές αλληλεπιδράσεις στα αραιά και μικρά M διαλύματα.

Αυτό είναι υπερεκτίμηση της MFT.

Έχουμε σημαντικές αλληλεπιδράσεις στο ϕ^* .

Σωστή προσέγγιση για εκτίμηση Π :

Εκθετικά (αναλογικά) επιχειρήματα (scaling arguments) - de Gennes

$\phi < \phi^* \Rightarrow$ van't Hoff $\Pi_0 \sim \phi$

$\phi > \phi^* \Rightarrow \Pi \uparrow$ (εντονώτερι συνδερμον του ϕ).

Συνεπώς μπορούμε γενικά να γράψουμε $\Pi = \Pi_0 f\left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)$

$\Pi_0 = \frac{kT}{b^3} \frac{\phi}{N}$

↑
μια τυπική συνδερμον

$\left\{ \begin{array}{l} \phi < \phi^* \Rightarrow f\left(\frac{\phi}{\phi^*}\right) = 1 \\ \phi > \phi^* \Rightarrow f\left(\frac{\phi}{\phi^*}\right) = \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^z \end{array} \right.$

$\Pi = \frac{kT}{b^3} \frac{\phi}{N} \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^z = \frac{kT}{b^3} \phi^{1+z} \left(\frac{\nu}{b^3}\right)^{3z(2\nu-1)} N^{(3\nu-1)z-1}$

$(\phi^* = \left(\frac{b^3}{\nu}\right)^{\frac{3\nu-3}{2\nu-1}} N^{\frac{1-3\nu}{2\nu-1}})$

Αλλά $\Pi \sim N^0$ (η ανισοδκ χάνει την αυτοσυνείρεσι για σκεπτι ιδιόετια Π - κνός πάλ έχει σημασία είναι το ξ)

Συνεπώς: $(3\nu-1)z-1=0 \Rightarrow z = \frac{1}{3\nu-1}$

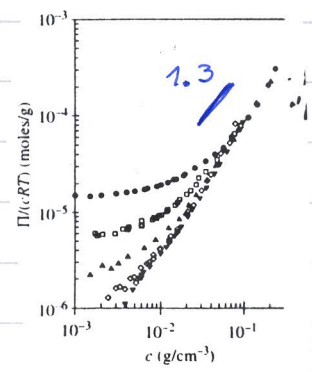
$\Rightarrow \Pi$ έχει εντονώτερι εκκέρση από ϕ από ότι στη MFT.

$\Pi \approx \frac{kT}{b^3} \left(\frac{\nu}{b^3}\right)^{0.69} \phi^{2.3}$

Συνεπώς μπορούμε να κνυρίδα κνυρίδα κνυρίδα σε ξ κνός διαλύεσι: κνυρίδα blobs κT
 \Downarrow
 $\Pi = O(kT/\text{blob})$
 $\Rightarrow \Pi = \frac{kT}{\xi^3}$

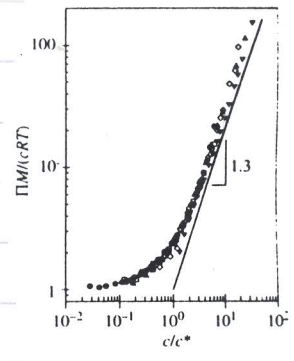
$$\xi \sim \phi^{-0.76} \quad \phi \sim \frac{g b^3}{\xi^3}$$

$$\frac{\Pi b^3 N}{\phi k T} = f\left(\frac{\phi}{\phi^*}\right) = 1 + \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^{1.3}$$



Πειράματα με κορυ(κ-μεθυλ-στυρένο) σε τολυνόλιο.

$\phi < \phi^*$ εξάρτηση από M
 $\phi > \phi^*$ ΟΧΙ M , $\phi^{2.3}$



Κανονικοποίηση.

Χρήση για εύρεση ϕ^* .

Πάνω από ϕ^* περίπου ασυμμετρία! $\phi < \phi^*$, $\phi > \phi^*$ νομοτέλεια οσμήσης.

ΗΜΙΑΓΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Θ : $\phi^* \approx \phi_c$ πάλι ιδανικά. Δεν αλλάζει η διαμόρφωση της αλυσίδας στο ξ .

κατά: $\nu > \xi$ ιδανική (screening)

$\xi \leftrightarrow$ όγκος με μονομερή ίδιες αλυσίδας

Space-filling blobs $\xi = b g^{1/2} \quad g = \left(\frac{\xi}{b}\right)^2$

$$\phi = \frac{g b^3}{\xi^3} = \frac{b^3 \left(\frac{\xi}{b}\right)^2}{\xi^3} \approx \frac{b}{\xi} \Rightarrow \xi = \frac{b}{\phi} \sim \phi^{-1} (\Theta)$$

Συγκρίνει με $\xi \sim \phi^{-0.76}$ (κατά)

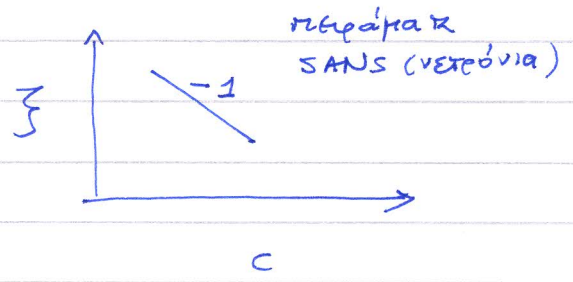
Scaling $\phi = \phi^* \Rightarrow \xi = R_0 = bN^{1/2}$

$(\theta) \Rightarrow \frac{Nb^3}{R_0^3} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

$\phi > \phi^* \Rightarrow \xi \sim N^0$ x d'vri rautizonte (n k'vot'ik - correlations)

$\xi \sim bN^{1/2} \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^x = b\phi^x N^{\frac{1+x}{2}}$

$\Rightarrow \frac{1+x}{2} = 0 \Rightarrow x = -1 \Rightarrow \xi \sim N\phi^{-1}$



Σχέση $\xi \leftrightarrow \Pi$ ($\theta \Rightarrow v=0$)

$\Pi = \frac{kT}{b^3} \left[\frac{\phi}{N} + \frac{w}{b^6} \phi^3 + \dots \right]$

van't Hoff 3-body

$\phi > \phi^* \Rightarrow \phi > \frac{b^3}{\sqrt{wN}} \quad (w \approx b^6)$

$\Rightarrow \frac{w\phi^3}{b^6} > \frac{\phi}{N}$

Συνεπώς σε ημιβαθιά θ-διάλυμα $\Rightarrow \Pi \approx \frac{kT}{b^3} \phi^3$ Trappesels

de Gennes scaling: $\Pi = \frac{kT}{b^3} \frac{\phi}{N} h\left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)$
(όπως σε καλή διάλυση)

$\phi < \phi^* \Rightarrow h = 1$ (van't Hoff)

correlations
↓

$\phi > \phi^* \quad \Pi = \frac{kT}{b^3} \frac{\phi}{N} \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^y = \frac{kT}{b^3} \phi^{1+y} N^{\frac{y}{2}-1} \sim N^0$

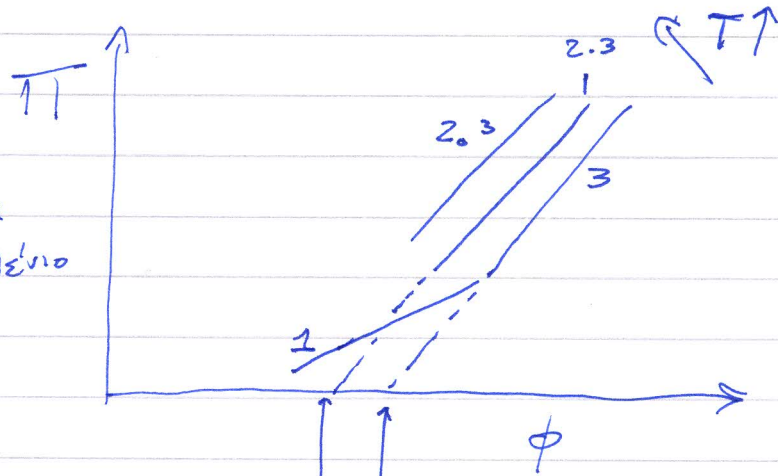
$\Rightarrow y = 2 \Rightarrow \Pi = \frac{kT}{\xi^3} = \frac{kT}{b^3} \phi^3$

Αρα σε ημιαραιά θ-διαλύματα ζ είναι η απόσταση μεταξύ 3-μερών επαφών (3 body contacts).

Γενικά η απόσταση n-μερών επαφών σχετίζεται με την πυκνότητα ρ^n και είναι $\sigma_n \approx b \rho^{-n/3}$ σε 3D χώρο.
($n=3 \Rightarrow \sigma \propto \rho^{-1}$)

Ανακεφαλαίωση:

Κριτήρια περάματα σε πολυμορφικό υλικό



$\rho_{\text{καλός}}^*$ ρ_{θ}^*

(λογικό γιατί $R_{\theta} < R_{\text{καλός}}$)

ΜΕΙΓΜΑΤΑ Α/Β ($\phi \ll 1$)

Θεωρία Flory-Huggins

$$\Delta F_{\text{mix}} = kT \left[\underbrace{\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi)}_{\Delta S} + \underbrace{\chi \phi(1-\phi)}_{\Delta U} \right]$$

$$\phi \ll 1 \Rightarrow \ln(1-\phi) \approx -\phi - \frac{\phi^2}{2} - \frac{\phi^3}{3} - \dots$$

$$\Rightarrow \Delta F_{\text{mix}} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \phi \left(\chi - \frac{1}{N_B} \right) + \frac{\phi^2}{2} \left(\frac{1}{N_B} - 2\chi \right) + \frac{\phi^3}{6N_B} + \dots \right]$$

Θεωρητική Πίεση

B αυσία

A διαλύτης

$$\Pi = - \left. \frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}}{\partial V} \right|_{N_A}$$

$$n_A \rightarrow \phi = \frac{b^3 n_A N_A}{V}$$

$$\Rightarrow \partial V = \left(b^3 n_A N_A \right) \partial \left(\frac{1}{\phi} \right) = - \frac{b^3 n_A N_A}{\phi^2} \partial \phi$$

Πίεση \rightarrow κυψελίδα (lattice) με n τμήματα: $n = \frac{n_A N_A}{\phi}$
 $\left(\frac{V}{b^3} \right)$

$$\Pi = - \left. \frac{\partial n \Delta F_{\text{mix}}}{\partial V} \right|_{N_A} = \frac{\phi^2}{b^3} \left. \frac{\partial (\Delta F_{\text{mix}} / \phi)}{\partial \phi} \right|_{N_A}$$

$$\Pi = \frac{kT}{b^3} \left[\frac{\phi}{N_A} + \frac{\phi^2}{2} \left(\frac{1}{N_B} - 2\chi \right) + \frac{\phi^3}{3N_B} + \dots \right]$$

Αντικαθιστώντας virial: $\Pi = kT \left[\frac{c_H}{N_A} + \left(\frac{1}{N_B} - 2\chi \right) b^3 \frac{c_H^2}{2} + \frac{b^6}{3N_B} c_H^3 + \dots \right]$

$\left(c_H = \frac{\phi}{b^3} \right)$ $= kT \left[\frac{c_H}{N_A} + \frac{V}{2} c_H^2 + W c_H^3 + \dots \right]$

$$\text{όταν } \begin{cases} v = \left(\frac{1}{N_B} - 2\chi \right) b^3 \\ w = \frac{b^6}{3N_B} \end{cases}$$

εξαιρετικός όγκος \rightarrow 2-σώματα

συνεξεργασίας \rightarrow 3-σώματα

Τεταμηνός όρος:

$$\Pi = \frac{kT}{b^3} \frac{\phi}{N_A} = kT \frac{c_1}{N_A} = kT [v]$$

$$[v] = \frac{c_1}{N_A}$$

van't Hoff

Διαλύματα: $N_A = N$ $N_B = 1$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{kT}{b^3} \left[\frac{\phi}{N} + (1-2\chi) \frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^3}{3} + \dots \right]$$

Θερμοκρασία Θ : $1-2\chi = 0 \Rightarrow \chi = \frac{1}{2}$

$\chi < \frac{1}{2} \Rightarrow$ ανδημιδρόσις 2-σωμάτων αυξάνου του Π

Erlons $\Pi = RT \left[\frac{c}{M_1} + A_2 c^2 + \dots \right]$, $c = \frac{M_0 \phi}{b^3 N_A v_{0g}}$

$$\therefore \frac{v}{b^3} = \frac{2M_0^2}{b^3 N_A v_{0g}} A_2 \approx 1-2\chi = \frac{T-\Theta}{T}$$

$$v = \left(\frac{T-\Theta}{T} \right) b^3$$