ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΕΠ

(1) 1,4-PBD $\rho_{298K} = 0.895\ g/cm^3$. Όγκος μονομερούς v_{mon} ? $M_{mon} = 54\ g/mol$

$$v_{mon} = \frac{M_{mon}}{\rho N_A} = 100\ Å^3$$

(2) PS, $c = 1\ g/l$ σε διαλύτη $\rho = 0.9\ g/cm^3$. $v_{mon,PS} = ?$; $\rho_{PS} = 1\ g/cm^3$, $M_{mon} = 104\ g/mol$? ϕ_{PS} ?

$$\phi_{PS} = \frac{c}{\rho_{PS}} = 10^{-3}$$

$$v_{mon} = \frac{M_{mon}}{\rho_{PS} N_A} = 173\ Å^3$$

(3) Ποιό το κλάσμα όγκου PVC $c = 1\ mg/ml$ σε διάλυμα, $v_{mon} = 75\ Å^3$, $M_{mon} = 62\ g/mol$?

$$\phi = c\frac{N_A}{M_{mon}} v_{mon} \simeq 7.3\times10^{-4}$$

(4) Εκτίμηση των παράμετρο επικάλυψης P για πολυμερή με fractal D σε τήγμα ($\phi = 1$) και βαθμό πολυμερισμού N. Για ιδανική αλυσίδα ($D=2$) και $N = 10^4$

$$P = \frac{V\phi}{N v_{mon}}$$

$$m \sim N \sim R^D$$

$$\underset{\text{αριθμός mon}}{N} \sim \left(\frac{R}{v_{mon}^{1/3}}\right)^D$$

Όγκος διαβροχής $V \sim R^3 \sim v_{mon} N^{3/D}$

$$P \simeq \frac{V}{N v_{mon}} \simeq N^{\frac{3}{D}-1} \Rightarrow P = 100$$

(5) Κατανομή πολυμερών:

10 αλυσίδες με $N=100$

100 $N=1000$

10 $N=10\,000$

Βρητε: N_n, N_w, N_w/N_n

$$N_n = \sum_i n_i N_i = 1.68\times10^3 \qquad \frac{N_w}{N_n} = 3.3$$

$$N_w = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\sum_i n_i N_i^2}{\sum_i n_i N_i} = 5.46\times10^3$$

(6) Δείξετε ότι $M_w \geq M_n$

Υπολογίζουμε την μέση κατά αριθμό τετραγωνική απόκλιση της μοριακής μάζας μορίων από την μέση κατά-αριθμό μοριακή μάζα:

$$\sum_N n_N \left(M_N - \sum_K n_K M_K \right)^2 \geq 0$$

$$\sum_N n_N M_N^2 - 2\left(\sum n_N M_N\right)\left(\sum_K n_K M_K\right) + \underbrace{\left(\sum_N n_N\right)}_{1}\left(\sum_K n_K M_K\right)^2 \geq 0$$

$$M_n = \sum_N n_N M_N = \sum_K n_K M_K$$ (αλλαγή δεικτών δεν αλλάζει το αποτέλεσμα)

$$\Rightarrow \sum_N n_N M_N^2 - \left(\sum_N n_N M_N\right)^2 \geq 0$$

$$\Rightarrow \sum_N n_N M_N^2 \geq \left(\sum_N n_N M_N\right)^2$$

$$\Rightarrow \frac{\sum n_N M_N^2}{\sum_N n_N M_N} \geq \sum_N n_N M_N$$

$$\Downarrow \; M_w \geq M_n.$$

(7) Γραμμική αλυσίδα $N=400$ κελη μονομερή, $b = 4\,\mathring{A}$, σε διαλύτη θ-θερμοκρασίας $= 27°C$

Θεωρία μέσου πεδίου $F_{int} \simeq kTR^3\left(v\left(\frac{N}{R^3}\right)^2 + w\left(\frac{N}{R^3}\right)^3 + \cdots\right)$

όπου $v \simeq \left(1-\frac{\theta}{T}\right)b^3$

και $w \simeq b^6$

(1) Με χρήση της θεωρίας του Flory υπολογίστε το μέγεθος της αλυσίδας στη θερμοκρασία θ λόγω 3-body άπωσης

θ-θερμοκρασία, $v=0$, $F_{Flory} = kT\left(\frac{R^2}{Nb^2} + w\frac{N^3}{R^6}\right)$

$v=0$

$= F_{int} + F_{ent}$

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0$$

$$\frac{2R}{Nb^2} + wN^3(-6)R^{-7} = 0$$

$$\frac{2R}{Nb^2} = \frac{wN^3}{6}\frac{1}{R^7}$$

$$12R^8 = wb^2N^4$$

$$R \simeq \left(\frac{1}{12}\right)^{1/8}(wb^2)^{1/2}N^{1/2} \simeq (wb^2)^{1/2}N^{1/2}$$

but $w \simeq b^6$

$\therefore\ R \sim bN^{1/2} \simeq R_0$!

(2) Για ποιές τιμές του v η άπωση 2-σωμάτων υπερισχύει της άπωσης 3-σωμάτων?

$$v\left(\frac{N}{R^3}\right)^2 > w\left(\frac{N}{R^3}\right)^3$$

$$v > w\frac{N}{R^3}$$

Αν οι 2 αλληλεπιδράσεις είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, είναι η αλυσίδα ιδανική ή διογκωμένη?

(7) συνέχεια

Σχεδόν ιδανική $R_0 \simeq bN^{1/2}$

άρα $v > \frac{w}{b^3\sqrt{N}} \simeq \frac{b^3}{\sqrt{N}}$

(3) Για ποιά T η άπωση 2-σωμάτων υπερισχύει της έλξης 3-σωμάτων?

$$v > w\frac{N}{R^3} = b^6\frac{N}{R^3}$$

$$\left(1-\frac{\theta}{T}\right)b^3 > b^6\frac{N}{R^3}$$

$$1-\frac{\theta}{T} > b^3\frac{N}{R^3} \sim \frac{b^3 N}{b^3 N^{3/2}} \sim N^{-1/2}$$

$$\Rightarrow T > \frac{\theta}{1-\frac{1}{\sqrt{N}}}$$

(4) Flory $F = kT\left(\frac{R^2}{b^2N} + v\frac{N^2}{R^3}\right)$

$F_{min} \Rightarrow R \simeq v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}$

$T = 60°C \Rightarrow v \simeq b^3\left(1-\frac{\theta}{T}\right) \simeq 6\,\mathring{A}^3$

$\Rightarrow R \simeq 6^{1/5}\, 4^{2/3}\, 400^{3/5} \simeq 91\,\mathring{A}$

(5) φ^* στους 60°C $\Rightarrow$ $\varphi^* \simeq \frac{Nb^3}{R^3} \simeq \frac{400\cdot 4^3}{91^3} \simeq 3.4\times10^{-2}$

(6) Αριθμός μονομερών Kuhn στη μεγαλύτερη αλυσίδα που παραμένει ιδανική στους 60°C.

Είναι το thermal blob $g_T = \frac{b^6}{v^2} \simeq 114$

8) Ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης 1 mol PS $M = 2\times10^5$ g/mol με 10^4 l toluene 25°C. $(\chi = 0.37)$; $\rho_{PS} = 1.06$ g/cm^3

$\rho_{tol} \simeq 0.87$ g/cm^3 $\quad \Delta U_{mix} = 0.$

$$\Delta F_{mix} = nkT\left[\frac{\phi}{N}\ln\phi + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)\right]$$

n = number of lattice sites

$$\frac{n\phi}{N} = n_{PS} \qquad n(1-\phi) = n_{tol}$$

$$\Delta F_{mix} = kT\left[n_{PS}\ln\phi + n_{tol}\ln(1-\phi) + \chi\phi\, n_{tol}\right]$$

$$\phi = \phi_{PS} = \frac{V_{PS}}{V_{PS}+V_{tol}} = \frac{\frac{2\times10^5}{1.06}}{10^4 + \frac{2\times10^5}{1.06}} = 0.0185$$

$$10^4\,\text{l tol} = \frac{10^7\,\text{cm}^3 \times 0.87\,\text{g/cm}^3}{\underset{\substack{\uparrow\\ m_{tol}}}{92\,\text{g/mol}}} = 9.5\times10^4\ \text{moles}$$

$$\Delta F_{mix} = RT\left[\ln 0.0185 + 9.5\times10^4\ln 0.9815 + 0.37\times0.0185\times9.5\times10^4\right]$$
$$= -2.7\times10^6\ \text{J}$$

(9) Σχεδιάστε την εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης ανά kT και ανά site lattice $\frac{\Delta \bar{F}_{mix}}{kT}$ από το κλάσμα όγκου για συμμετρικό μίγμα

$N_A = N_B = 100$ και $\chi = 0$; 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04.

Ποιά χ αντιστοιχούν σε αναμίξιμα μίγματα σε όλες τις αναλογίες $0 \leq \phi \leq 1$?

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

Συμμετρικό $\Rightarrow$ $\phi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}} = \frac{1}{2}$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2 = \frac{2}{N}$$

$\Rightarrow \underline{\underline{\chi_c = 0.02}}$

$\chi \leq \chi_c$ $\Rightarrow$ homogeneous

$\chi > \chi_c$ $\rightarrow$ miscibility σε ενδιάμεσες ϕ.