

# ESISTE UNA NOTEVOLE DIFFERENZA TRA LE SOLUZIONI DEI POLIMERI E QUELLE DELLE MOLECOLE PICCOLE DOVUTA ALLA DIFFERENZA DI DIMENSIONI TRA LE MOLECOLE POLIMERICHE E QUELLE DEL SOLVENTE.

Per questo motivo tratteremo le soluzioni polimeriche attraverso la termodinamica statistica.

La soluzione polimerica ideale va ridefinita come quella in cui l'attività del solvente è uguale alla frazione in volume del solvente. Infatti la definizione di una soluzione ideale è basata sulla interscambiabilità delle molecole di soluto con quelle di solvente senza una variazione netta delle forze attrattive e repulsive. Quindi mescolando  $n_1$  moli di soluto con  $n_2$  moli di solvente si ha:

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta S_{mix} = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

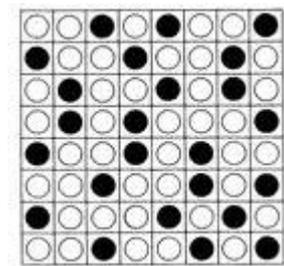
Da queste equazioni notiamo immediatamente come la temperatura non influisce sul sistema come ricorda l'espressione di Gibbs-Helmholtz. Infatti l'unico termine da determinare è l'entropia di mescolamento:

$$\Delta G = -T\Delta S_{mix}$$

Per risolvere il problema, viene in aiuto la statistica di Boltzman.

Si considera il sistema formato da molecole sferiche di uguale volume e si determina il numero di modi in cui si può rappresentare il sistema.

Il numero di caselle è uguale al numero di molecole: le posizioni del reticolo sono  $N_0$ , le molecole di solvente sono  $N_1$  e quelle di soluto  $N_2$ . Se occupiamo tutte le posizioni:



$$N_0 = N_1 + N_2$$

Si possono distinguere due casi:

a) molecole distinguibili: il numero di modi è dato da

$$\Omega' = N_0(N_0 - 1)(N_0 - 2)(N_0 - 3)\dots(1) = N_0!$$

b) molecole indistinguibili: il numero di modi è dato da

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1!N_2!}$$

In questo caso si deve ricordare di eliminare i modi uguali.

In accordo con la statistica di Boltzman:

$$S = k \ln \Omega$$

Da questa si ricava che l'entropia configurazionale  $S_c$  è data da:

$$S_c = \Delta S_{mix} = -R[n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2]$$

Ovvero, per una soluzione ideale soluti e solventi si mescolano sempre.

Nel mescolamento di un polimero con un solvente non si può usare il modello dell'interscambiabilità delle molecole, ma si può usare un approccio simile.

Il polimero viene considerato come somma di segmenti con volume uguale a quello del solvente. Questi possono essere interscambiati ma si deve conservare la connettività del polimero.

Se i volumi molari del solvente e del polimero sono:

$$\bar{V}_1 \text{ e } \bar{V}_2 \rightarrow x = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}$$

Dove  $x$  rappresenta il grado di polimerizzazione (ma non necessariamente).

Per la connettività della struttura polimerica le molecole non possono essere più messe a caso, quindi il numero dei modi possibili è dato da:

$$N_0 = N_1 + xN_2$$

Se  $Z$  è il numero di coordinazione del reticolo, per conoscere le posizioni dei successivi segmenti e non essendo necessariamente le caselle tutte libere, si definisce una probabilità di posizione,  $f_i$  e quindi il numero dei modi è:

$$Z(1 - f_i)$$

Quindi considerando i molteplici segmenti e volendo conoscere le posizioni disponibili, le quali sono date dai prodotti delle possibilità per i vari segmenti:

$$v_{i+1} = (N_0 - xi)Z(Z - 1)^{x-2}(1 - f_i)^{x-1}$$

Possiamo fare delle approssimazioni : la probabilità di avere una posizione libera in Z è circa uguale alla frazione delle posizioni libere dopo aver aggiunto la precedente molecola di polimero:

$$(1 - f_i) \approx \frac{N_0 - xi}{N_0}$$

e

$$Z(Z - 1)^{x-2} \approx (Z - 1)^{x-1}$$

Quindi si esprimono i modi di sistemare la *i+1esima* catena nel reticolo. Poiché *i* è generico (dopo aver sistemato la prima catena) i modi di sistemare tutte le *i+1* catene è dato dal *prodotto delle v<sub>i+1</sub>*:

$$v_{i+1} = (N_0 - xi)^x \left( \frac{Z-1}{N_0} \right)^{x-1}$$

Da questa espressione si devono eliminare le configurazioni indistinguibili. Pertanto il numero dei modi per rappresentare il sistema è:

$$W_p = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=0}^{N_2-1} v_{i+1} = \frac{1}{N_2!} \left[ \frac{\left( \frac{N_0}{x} \right)!}{\left( \frac{N_1}{x} \right)!} \right]^x x^{N_2 x} \left( \frac{Z-1}{N_0} \right)^{N_2(x-1)}$$

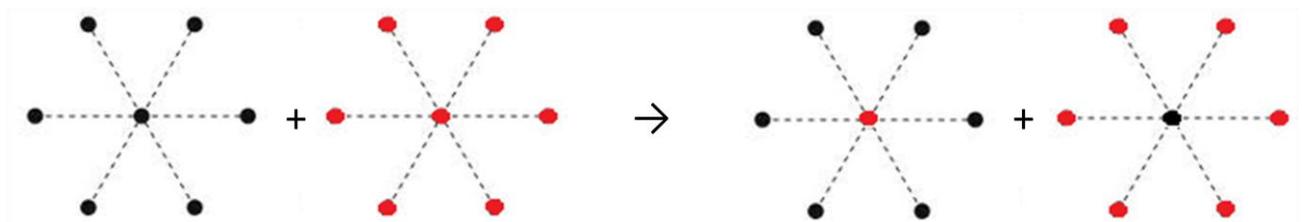
Tuttavia si deve ancora sistemare il solvente nel reticolo, ma questo può essere fatto in uno solo modo quindi  $W_s = 1$  (s in pedice indica solvente); quindi l'entropia combinatoriale è:

$$S_{sol}^{comb} = k \ln W_p$$

Da qui, risolvendo vari passaggi matematici, si ricava l'equazione seguente per l'entropia:

$$\Delta S_{sol} = -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2)$$

dove  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  descrivono le frazioni in volume del solvente e del soluto (polimero). Nel calcolo precedente lo scambio di una molecola di solvente con un segmento di polimero non comportava variazioni energetiche, solo variazioni entropiche. Inoltre le interazioni tra molecole diverse portano variazioni di energetiche, quindi variazioni di energia libera di mescolamento e perciò la variazione di entalpia non è più nulla. Possiamo considerare questo come una «quasi-reazione»:



Ovvero, le energie di interazione sono:  $g$  (nero-nero),  $g$  (rosso-rosso) e  $g$  (nero-rosso). A questo sistema è associata una variazione di energia pari a

$$\Delta g^R = g_{R-N} - \frac{1}{2}(g_{R-R} + g_{N-N})$$

Ricordando che  $N_0 = N_1 + x N_2$  e ponendo  $v_{12}$  = numero di contatti tra solvente e segmenti di polimero allora:

$$\Delta G^R = v_{12} \Delta g^R$$

Poniamo  $v$  come numero di contatti totali, che è uguale al numero di contatti tra solvente prima del mescolamento + il numero di contatti tra segmenti di polimero sempre prima del mescolamento:

$$v = \frac{1}{2} Z (N_1 + x N_2)$$

Il fattore  $\frac{1}{2}$  dipende dalla necessità di non contare due volte lo stesso contatto. Considerando le frazioni di volume,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ , queste rappresentano la probabilità che in una casella troviamo una molecola di solvente o un segmento di polimero e che  $v_{12}/v$  è la probabilità che in due caselle adiacenti vi siano una molecola di solvente ed un segmento di polimero:

$$\frac{v_{12}}{v} = 2\varphi_1\varphi_2$$

quindi:

$$v_{12} = Z\varphi_2 N_1$$

$$\Delta G^R = v_{12} \Delta g^R = Z \Delta g^R N_1 \varphi_2$$

Il primo termine rappresenta la differenza di energia tra una molecola di solvente circondata da molecole di soluto e quella tra una molecola di solvente circondata da altre di solvente (e simmetricamente viceversa).

Poiché  $\Delta G^R$  rappresenta l'energia della «quasi-reazione» data dalla differenza di energia di interazione tra soluto e solvente è essenzialmente la variazione di *entalpia* di mescolamento, almeno in certe condizioni. Infatti:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M = -T\Delta S^{comb} + \Delta G^R = kT(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + Z \Delta g^R N_1 \varphi_2)$$

Possiamo usare le due seguenti relazioni termodinamiche:

$$\Delta S^M = -\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial T}\right)_P \quad \text{e} \quad \Delta H^M = \Delta G^M - T\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial T}\right)_P$$

e giungere al risultato finale:

$$\Delta H^R = Z \Delta g^R N_1 \varphi_2$$

Se  $\Delta g^R = 0$  non ci sono differenze tra l'energia di contatti diversi e la soluzione è ideale. Se  $\Delta g^R \neq 0$  la soluzione è regolare (si definisce regolare una soluzione in cui  $\Delta S^R$  è ideale ma  $\Delta H^R \neq 0$ ).