

Termodinamica amestecurilor (solutiilor)

Amestec (solutie) – sistem compus din doua sau mai multe specii chimice diferite

Amestec binar – doua specii diferite

Ex.: amestec polistiren si polibutadiena

Amestec omogen – amestec uniform cu toate componentele amestecate la scara moleculara

Ex.: polimer intr-un solvent bun

Amestec eterogen – consta din diferite faze (regiuni cu compozitie diferita)

Ex.: apa si ulei

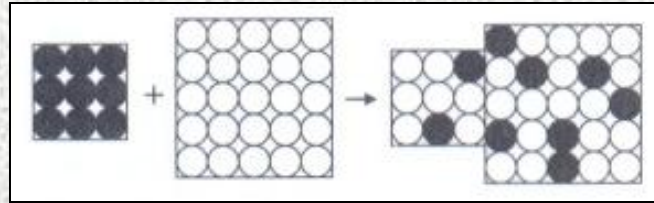
Starea de echilibru a unui amestec (omogen sau eterogen) este determinata de dependenta de compozitie a variatiei de entropie si de energie la amestecare.

Entropia – favorizeaza amestecul totdeauna

Interactiile energetice intre specii – pot promova sau inhiba amestecarea

Entropia amestecului binar

Doua specii **A** si **B** se amesteca formand o faza lichida omogena



Nu exista variatie de volum la amestecare \rightarrow volumul amestecului este $V_A + V_B$

Amestecul este uniform macroscopic \rightarrow cei doi componenti sunt amestecati aleatoriu pentru a “umple” complet retea.

Fractiile volumice ale celor doi componenti

$$\Phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B}; \quad \Phi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} = 1 - \Phi_A$$

Un amestec similar este posibil daca una sau ambele specii sunt polimeri

Volumul unui loc al rețelei (unei molecule de solvent sau al unui monomer chimic sau Kuhn) este v_0

Volumul molecular al unei molecule din specia A (B) este

$$v_A = N_A v_0; \quad v_B = N_B v_0$$

N_A si N_B – numarul de locuri din retea ocupate de fiecare molecula

Solutii simetrice: $N_A = N_B = 1$

Solutii de polimer in solventi de masa moleculara mica

$$N_A = N \gg 1; N_B = 1$$

Solutii de polimeri: amestecuri de specii diferite de macromolecule

$$N_A \gg 1; N_B \gg 1$$

Amestecul de volum $V_A + V_B$ ocupa $n = (V_A + V_B)/v_0$ locuri

Moleculele speciei A ocupa $V_A/v_0 = n\Phi_A$ locuri, iar cele ale speciei B ocupa $V_B/v_0 = n\Phi_B$ locuri

Entropia este $S = k_B \ln \Omega$ Ω – numărul de posibilitati de

aranjare a moleculelor in retea (numarul de microstari).

Numarul starilor unei singure molecule = numarul locurilor

Pentru un amestec omogen, fiecare molecula are

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

stari posibile.

Numarul de stari al unei molecule de tip A inainte de amestec (in starea A pura) = numarul de locuri ocupat de specia A

$$\Omega_A = \frac{V_A}{v_0} = n \Omega_A$$

Variatia de entropie a unei molecule de tip A la amestecare:

$$\begin{aligned}\Delta S_A &= k_B \ln \Omega_{AB} - k_B \ln \Omega_A = k_B \ln \left(\frac{\Omega_{AB}}{\Omega_A} \right) \\ &= k_B \ln \left(\frac{1}{\Phi_A} \right) = -k_B \ln \Phi_A > 0\end{aligned}$$

deoarece $\Phi_A < 1$

Similar pentru o molecula de tip **B**

$$\Delta S_B = -k_B \ln \Phi_B$$

Variatia totala a entropiei de amestec

$$\Delta S_{amest} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k_B (n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B)$$

unde **n_A** si **n_B** reprezinta numarul de molecule de tip **A**, respectiv **B**

$$n_A = \frac{V_A}{v_A} = \frac{V_A}{N_A v_0} = \frac{V_A n}{N_A (V_A + V_B)} = \frac{n \Phi_A}{N_A}$$

si analog pentru **n_B**

Variatia entropiei de amestec per loc al retelei – marime termodinamica intrinseca

$$\Delta \tilde{S}_{amest} = \frac{\Delta S_{amest}}{n} = -k_B \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right)$$

Solutie simetrica $N_A = N_B = 1 \rightarrow$ entropie mare de amestec

$$\Delta \tilde{S}_{amest} = -k_B (\Phi_A \ln \Phi_A + \Phi_B \ln \Phi_B)$$

Solutie de polimer in solvent cu masa moleculara mica $N_A=N$; $N_B=1$

$$\Delta \tilde{S}_{amest} = -k_B \left(\frac{\Phi_A}{N} \ln \Phi_A + \Phi_B \ln \Phi_B \right)$$

Diferente enorme intre cele trei entropii de amestec

Retea patrata $10 \cdot 10$ cu $\Phi_A = \Phi_B = 0,5$

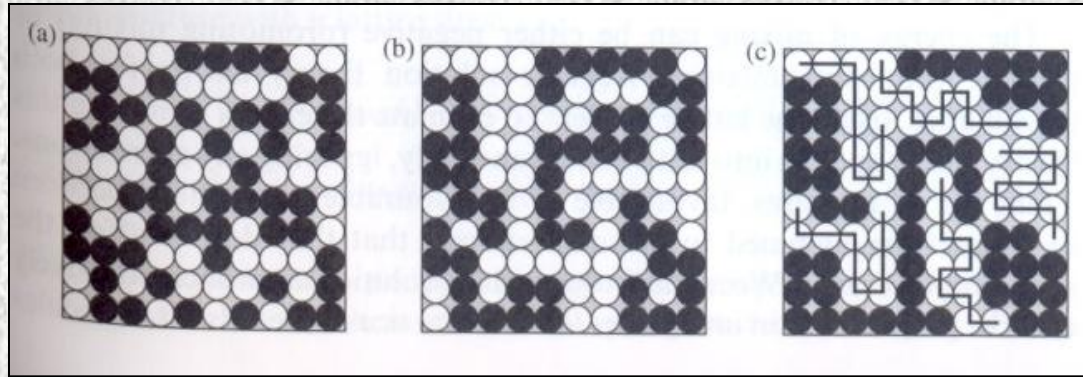


Fig. a: solutie simetrica cu molecule mici (50 albe si 50 negre)

$$\Delta \tilde{S}_{amest} / k_B = 0,69$$

Fig. b: solutie de polimer in solvent cu masa moleculara mica
(5 lanturi negre a 10 monomeri si 50 molecule mici albe)

$$\Delta \tilde{S}_{amest} / k_B = 0,38$$

Fig. c: solutie de polimeri (5 lanturi negre a 10 monomeri si 5 lanturi albe a 10 monomeri)

$$\Delta \tilde{S}_{amest} / k_B = 0,069$$

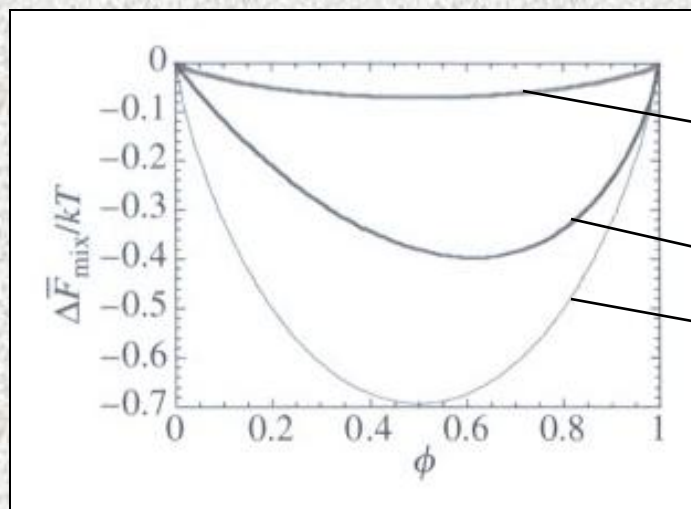
- solutie de polimer in solvent cu masa moleculara mica \rightarrow N mare
primul termen devine neglijabil \rightarrow entropia de amestec este $1/2$
din aceea a unei solutii simetrice (pentru $\Phi_A = \Phi_B = 0,5$)
- solutie de polimeri N_A si N_B mari \rightarrow entropia de amestec mica
entropie blocata – unirea monomerilor in lanturi polimere
reduce numarul de stari posibile ale sistemului
entropia de amestec este pozitiva \rightarrow favorizeaza amestecarea

Amestec ideal – aceiasi energie de interactie pentru cele doua componente

Fie $\Phi_A = \Phi$ si $\Phi_B = 1 - \Phi$

Energia libera de amestec per loc pentru un amestec ideal este pur entropica si negativa \rightarrow amestecurile ideale sunt totdeauna omogene

$$\Delta \tilde{F}_{amest} = -T \Delta \tilde{S}_{amest} = k_B T \left[\frac{\Phi}{N_A} \ln \Phi + \frac{1 - \Phi}{N_B} \ln(1 - \Phi) \right] < 0$$



$N_A = N_B = 10$

$N_A = 10; N_B = 1$

$N_A = N_B = 1$

Entropia de amestec include numai entropia translationala rezultata din locurile posibile ale centrelor de masa ale fiecarui component.

Calculul presupune aceiasi entropie conformationala a polimerului in stare pura si in amestec → presupunere corecta numai pentru amestecuri de polimeri caz in care fiecare lant polimeric este aproape ideal in stare pura si in amestec. Pentru majoritatea solutiilor de polimeri, volumul exclus schimba conformatia polimerului in solutie.

Alta presupunere: nu exista variatie de volum la amestecare. La amestecare, polimerii au variatii mici dar masurabile ale volumului.

Energia amestecului binar

Interactiile intre componenti → **atractive** sau **repulsive**

Experimental amestecarea are loc la presiune constanta → minimizarea potentialului Gibbs

Modelul laticial simplificat (Flory-Huggins) → componentele se amesteca la volum constant → minimizarea energiei libere Helmholtz

Energia de amestec poate fi

- **negativa** – favorizeaza amestecarea
- **pozitiva** – se opune amestecarii

Teoria laticiala aplicata solutiilor simetrice descrie ambele situatii

Teoria laticiala (Flory-Huggins)

Moleculele celor doi componenti sunt dispuse in locurile unei retele complet aleatoriu, fara corelatii intre ele → interactiile intre monomeri sunt destul de slabe → nu afecteaza dispunerea aleatoare.

Solutiile simetrice – lantul polimeric este taiat in parti de marimea moleculelor de solvent (sau a locurilor din retea), iar aceste parti sunt distribuite complet aleatoriu. O tratare de acest tip (camp mediu) ignora corelatiile intre monomerii din lant (conectivitatea lantului).

Pentru simplitate – in solutiile de polimeri, volumele monomerilor de tip A si B sunt identice

Energia de amestec – in functie de cele trei interactii biparticula u_{AA} , u_{AB} si u_{BB} intre locurile adiacente ale retelei ocupate de cei doi componenti

Interactia biparticula mediata U_A a unui monomer de tip **A** cu ceilalti monomeri vecini

$$U_A = u_{AA} \Phi_A + u_{AB} \Phi_B$$

Similar

$$U_B = u_{AB} \Phi_A + u_{BB} \Phi_B$$

Fiecare loc al retelei are z (numarul de coordinare) vecini cei mai apropiati. Ex.: $z = 4$ (retea patrata); $z = 6$ (retea cubica)

Energia de interactie medie a unui monomer **A** cu vecinii sai este $zU_A/2$. Similar pentru monomerul de tip **B** energia este $zU_B/2$

Numarul de locuri ocupate de componentul **A** (numarul de monomeri de tip **A**) este $n\Phi_A$ (n – numarul total de locuri din retea)
 Similar numarul de locuri ocupate de componentul **B** este $n\Phi_B$

Energia totale de interactie

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

unde $\Phi_A = \Phi = 1 - \Phi_B$

Înainte de amestecare, energia per loc a componentului A pur este $z u_{AA}/2$ (fiecare monomer A este înconjurat numai de monomeri A) (ignorăm efectele de suprafață).

Numărul total de monomeri ai componentului A este $n\Phi$ și energia totală a componentului A înainte de amestecare este

$$\frac{zn}{2} u_{AA} \Phi$$

Energia totală a componentului B înainte de amestecare este

$$\frac{zn}{2} u_{BB} (1 - \Phi)$$

Energia de totala a celor doi componenti inainte de amestecare

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

Variatia energiei la amestecare

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

Variatia energiei de amestecare per loc (proprietate intensiva)

$$\Delta \tilde{U}_{amest} = \frac{U - U_0}{n} = \frac{z}{2} \Phi(1 - \Phi)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) = \chi \Phi(1 - \Phi) k_B T$$

unde

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}{k_B T}$$

este parametrul adimensional de interacție **Flory** – diferența energiilor de interacție biparticule dintre componente în amestec și cele ale aceluși componente în stare pură.

Ecuatia

$$\Delta \tilde{U}_{amest} = \chi \Phi (1 - \Phi) k_B T$$

este o descriere de tip câmp mediu a soluțiilor binare: i) simetrice; ii) polimer în solvent cu masă moleculară mică și iii) polimeri

Energia libera Helmholtz de amestecare per loc

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{F}_{amest} &= \Delta \tilde{U}_{amest} - T \Delta \tilde{S}_{amest} \\ &= k_B T \left[\frac{\Phi}{N_A} \ln \Phi + \frac{1 - \Phi}{N_B} \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi (1 - \Phi) \right]\end{aligned}$$

Ecuatia a fost prima data calculata de **Huggins** si mai tarziu independent de **Flory** si azi se numeste **ecuatia Flory-Huggins**.
Energia libera de amestecare pe unitate de volum este

$$\Delta \tilde{F}_{amest} / v_0$$

Solutii simetrice (nepolimere) $N_A = N_B = 1$ – ecuatia a fost dedusa de Hildebrand

$$\Delta \tilde{F}_{amest} = k_B T \left[\Phi \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi (1 - \Phi) \right]$$

Solutii de polimer in solvent cu masa moleculara mica $N_A = N$ si $N_B = 1$

$$\Delta \tilde{F}_{amest} = k_B T \left[\frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi (1 - \Phi) \right]$$

$$\Delta \tilde{F}_{amest} = k_B T \left[\frac{\Phi}{N_A} \ln \Phi + \frac{1 - \Phi}{N_B} \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi (1 - \Phi) \right]$$

Primii doi termeni sunt entropici si promoveaza amestecul.
In cazul solutiilor de polimeri cu lanturi lungi sunt foarte mici

Ultimul termen este energetic si poate fi (depinzand de χ)

- i) pozitiv (se opune amestecarii)
- ii) zero (solutie ideala)
- iii) negativ (promoveaza amestecarea)

1. Atractia neta intre componentii $\chi < 0$ si o singura faza este favorizata

2. Mai des: exista o repulsie neta intre componentii si $\chi > 0 \rightarrow$ separare de faza

Presupunerea majora a teoriei Flory-Huggings – nu exista variatie de volum la amestecare (volumul per monomer nu se schimba).

In solutii polimere reale, volumul per monomer se schimba la amestecare.

De asemenea unii monomeri se pot impacheta impreuna.

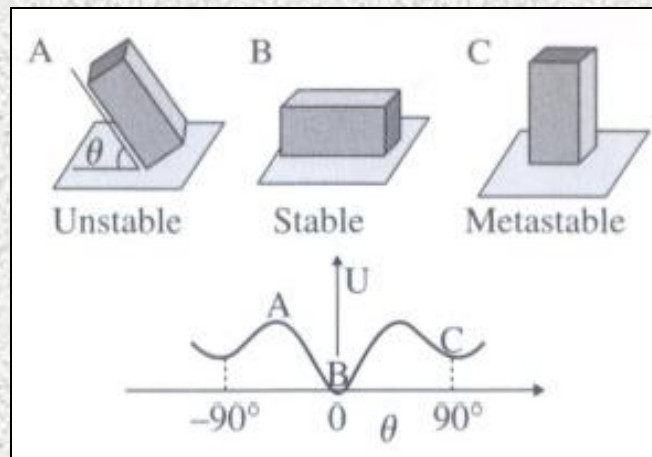
Variatia de volum si impachetarea locala conduc al dependenta de temperatura a parametrului Flory

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T}$$

A – partea entropica a parametrului

B/T – partea entalpica

Echilibru si stabilitate

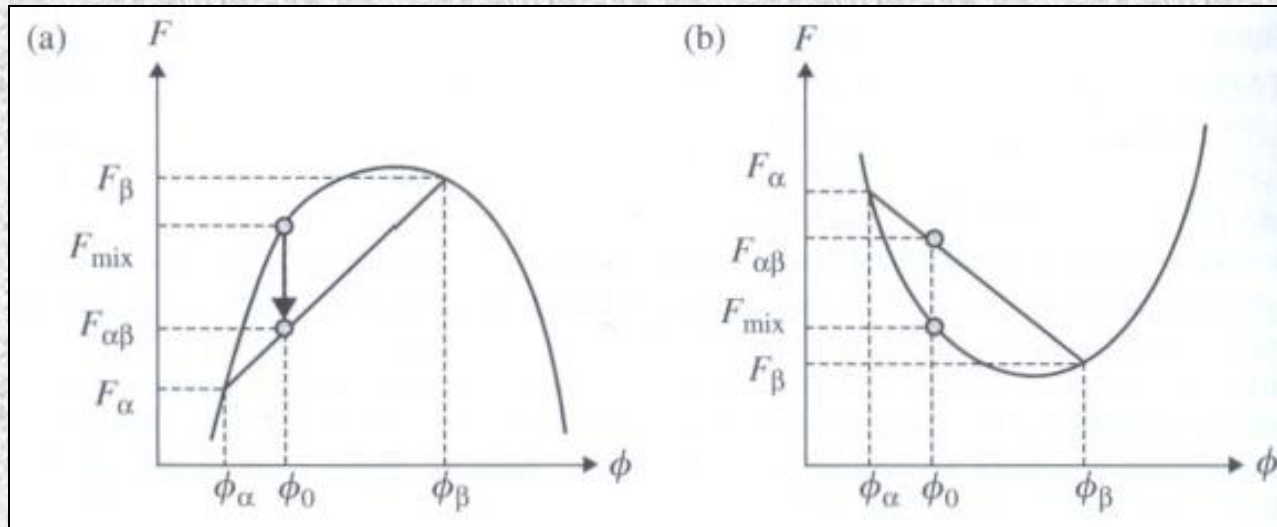


Stare stabila B – orice perturbatie a unghiului θ va duce la o crestere a energiei potentiale

Stare instabila A – orice fluctuatie a unghiului θ va conduce in starea B

Stare metastabila C – fluctuatii mici nu permit trecerea in starea B, chiar daca starea B are energie potentiala mai mica. Fluctuatiile mari pot trece sistemul in starea B.

Amestec omogen de compozitie Φ_0 cu energia libera $F_{\text{amest}}(\Phi_0)$ care poate fi concava sau convexa



Stabilitatea determinata de relatia dintre $F_{\text{amest}}(\Phi_0)$ si energia libera a starii cu faze separate $F_{\alpha\beta}(\Phi_0)$.

Sistemul cu compozitia Φ_0 se gaseste in starea cu doua faze, cu fractia volumica a componentului A in faza α este Φ_α iar in faza β este Φ_β . Cantitatea relativa a fiecarei faze \rightarrow regula parghiei

x_α – fractia volumica a sistemului cu compozitia Φ_α

$x_\beta = 1 - x_\alpha$ – fractia volumica a sistemului cu compozitia Φ_β

Volumul fractiei componentului A

$$\Phi_0 = x_\alpha \Phi_\alpha + x_\beta \Phi_\beta$$

de unde

$$x_\alpha = \frac{\Phi_\beta - \Phi_0}{\Phi_\beta - \Phi_\alpha}; \quad x_\beta = 1 - x_\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi_\alpha}{\Phi_\beta - \Phi_\alpha}$$

Energia libera a starii bi-fazice

$$F_{\alpha\beta}(\Phi_0) = x_{\alpha} F_{\alpha} + x_{\beta} F_{\beta} = \frac{(\Phi_{\beta} - \Phi_0) F_{\alpha} + (\Phi_0 - \Phi_{\alpha}) F_{\beta}}{\Phi_{\beta} - \Phi_{\alpha}}$$

Dependenta lineara de compozitie rezulta in linia dreapta din figura.

Dependenta de compozitie a energiei libere este concava (Fig. a)
 $F_{\alpha\beta}(\Phi_0) < F_{\text{amest}}(\Phi_0) \rightarrow$ sistemul isi micsoreaza spontan energia libera prin separare de faza.

Dependenta de compozitie a energiei libere este convexa (Fig. b)
 $F_{\text{amest}}(\Phi_0) < F_{\alpha\beta}(\Phi_0) \rightarrow$ starea de amestec are energie libera mai mica decat orice separare de faza

Criteriul stabilitatii locale:

$$\frac{\partial^2 F_{amest}}{\partial \Phi^2} < 0 \quad \text{instabila}$$
$$\frac{\partial^2 F_{amest}}{\partial \Phi^2} > 0 \quad \text{stabila local}$$

Amestecurile ideale au energia de amestec convexa peste tot domeniul compozitiei

$$\Delta \tilde{F}_{amest} = -T \Delta \tilde{S}_{amest} = k_B T \left[\frac{\Phi}{N_A} \ln \Phi + \frac{1 - \Phi}{N_B} \ln(1 - \Phi) \right]$$

Derivand in raport cu fractia volumica

$$\frac{\partial \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi} = -T \frac{\partial \Delta \tilde{S}_{amest}}{\partial \Phi} = k_B T \left[\frac{\ln \Phi}{N_A} + \frac{1}{N_A} - \frac{\ln(1 - \Phi)}{N_B} - \frac{1}{N_B} \right]$$

Contributia entropica pura diverge la extremele compozitiei $\rightarrow 0$ cantitate mica a oricarui component se dizolva **totdeauna** chiar in cazul interactiilor energetice nefavorabile.

$$\frac{\partial \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi} \rightarrow -\infty \text{ pentru } \Phi \rightarrow 0$$
$$\frac{\partial \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi} \rightarrow \infty \text{ pentru } \Phi \rightarrow 1$$

Stabilitatea starii de amestec pentru solutii ideale

$$\frac{\partial^2 \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi^2} = -T \frac{\partial^2 \Delta \tilde{S}_{amest}}{\partial \Phi^2} = k_B T \left[\frac{1}{N_A \Phi} + \frac{1}{N_B (1 - \Phi)} \right] > 0$$

Solutiile ideale sunt stabile pentru orice compozitie deoarece **entropia actioneaza totdeauna in favoarea amestecului**, iar componenta energetica la energia libera nu exista.

Cazul opus (T=0K) energia domina (contributia entropica se anuleaza). Energia libera este

$$\Delta \tilde{F}_{amest} = \Delta \tilde{U}_{amest} = \chi \Phi (1 - \Phi) k_B T$$

Derivand de doua ori in raport cu compozitia

$$\frac{\partial^2 \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi^2} = \frac{\partial^2 \Delta \tilde{U}_{amest}}{\partial \Phi^2} = -2 \chi k_B T$$

Folosind

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}{k_B T}$$

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T}$$

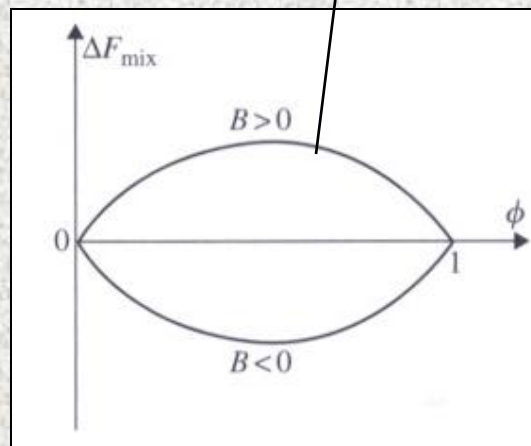
criteriul de stabilitate devine

$$\frac{\partial^2 \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi^2} = -z(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) = -2k_B B$$

Daca componentele se “plac” mai mult decat fiecare in parte

$$u_{AB} > \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \quad \text{sau} \quad B > 0$$

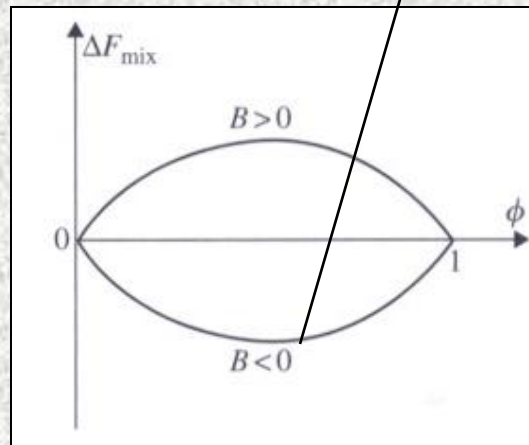
energia libera de amestec **este concava** si amestecul omogen este instabil deoarece derivata de ordinul doi a energiei libere de amestec este negativa. Amestecul se separa in cele doua componente pure la **T=0K** deoarece nu exista contributia entropica. In acest caz **$\chi > 0$**



Daca

$$u_{AB} < \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \quad \text{sau} \quad B < 0$$

energia libera de amestec **este convexa** si amestecul omogen este stabil la **T=0K**. In acest caz **$\chi < 0$** .



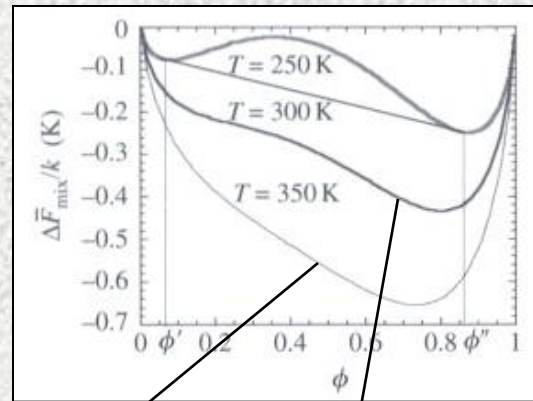
Amestecul real are atat contributii energetice cat si entropice la energia libera.

Stabilitatea locala a amestecului este determinata de semnul derivatei de ordinul doi a energiei libere in raport cu fractia volumica

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi^2} &= \frac{\partial^2 \Delta \tilde{U}_{amest}}{\partial \Phi^2} - T \frac{\partial^2 \Delta \tilde{S}_{amest}}{\partial \Phi^2} \\ &= k_B T \left[\frac{1}{N_A \Phi} + \frac{1}{N_B (1 - \Phi)} \right] - 2 \chi k_B T\end{aligned}$$

La temperatura finita energia libera este convexa la capetele domeniului compozitiei deoarece derivata sa de ordinul doi este pozitiva datorita divergentei pantei entropiei de amestec

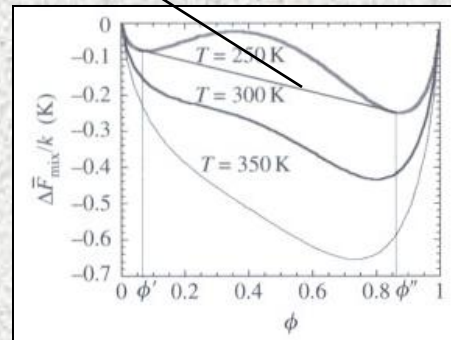
Ex.: o solutie de polimeri cu $N_A = 200$ si $N_B = 100$ cu $\chi T = 5K$



La temperaturi mari ($T = 350\text{ K}$) termenul entropic domina si amestecul omogen este stabil.

La temperaturi mai mici ($T = 300\text{ K}$) termenul entropic este diminuat si termenul repulsiv energetic devine important la compozitii intermediare. Entropia domina totdeauna extremitatile compozitiei (datorita divergentei derivatei de ordinul intai) care sunt stabile. Sub o anumita temperatura critica T_c apare un domeniu de compozitii cu energie libera concava conducand la instabilitatea acestor stari. Pentru aceste stari, separarea fazelor are energie libera mai mica decat amestecul omogen.

Multe stari separate au energie libera mai mica decat amestecul omogen, dar starea cu energia libera cea mai mica defineste starea de echilibru. Liniile drepte care unesc aceste compozitii determina energia libera a acestor stari separate. Pentru minimizarea energiei libere sistemul alege compozitiile care au cea mai joasa linie dreapta, care este tangenta comuna. Fazele sunt deci determinate prin **regula tangentei comune**



Minimizarea energiei libere prin metoda tangentei comune este echivalenta cu egalitatea potentialelor chimice ale fiecarui component. In figura cele doua compozitii de echilibru sunt Φ' si Φ'' . Pentru orice compozitie intre aceste compozitii de echilibru, sistemul minimizeaza energia libera prin separarea in doua faze de compozitii Φ' si Φ'' .

Cantitatea de substanta din fiecare faza este data de regula parghiei

$$x_{\alpha} = \frac{\Phi_{\beta} - \Phi_0}{\Phi_{\beta} - \Phi_{\alpha}}; \quad x_{\beta} = 1 - x_{\alpha} = \frac{\Phi_0 - \Phi_{\alpha}}{\Phi_{\beta} - \Phi_{\alpha}}$$

Domeniile compozitiilor $0 < \Phi < \Phi'$ si $\Phi'' < \Phi < 1$ sunt in exterior si starea omogena este starea stabila.

In interiorul saltului fractiei volumice sunt atat regiuni nestabile ca si regiuni metastabile separate de punctele de inflexiune pentru care

$$\frac{\partial^2 \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi^2} = 0$$

Intre aceste puncte de inflexiune derivata de ordinul doi a energiei libere este negativa si amestecul omogen este nestabil, mici fluctuatii in compozitie micsoreaza energia libera, conducand la separarea de faza (**descompunere spinodala**)

Intre punctele de inflexiune si compozitiile de echilibru ale fazelor separate, sunt doua regiuni care au derivata de ordinul doi a energiei libere pozitiva. Chiar daca energia libera a starii omogene este mai mare decat a starii de separare de faza (de pe tangenta comuna) starea omogena este stabila local la fluctuatii mici ale compozitiei. Astfel de stari sunt metastabile deoarece sunt necesare fluctuatii mari pentru a aduce sistemul in starea de echilibru. Separarea de faza in aceasta regiune metastabila apare prin **nucleatie si crestere**. Nucleele fazei mai stabile trebuie sa aiba o dimensiune mai mare decat o anumita **dimensiunea critica** pentru a creste intr-o regiune metastabila datorita tensiunii superficiale dintre faze. Noua faza poate creste numai cand o fluctuatie suficient de mare creeaza un domeniu mai mare decat dimensiunea critica.

Diagrama de faza

Energia libera de amestec per loc a unei solutii de polimer

$$\Delta \tilde{F}_{amest} = k_B T \left[\frac{\Phi}{N_A} \ln \Phi + \frac{1 - \Phi}{N_B} \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi (1 - \Phi) \right]$$

Conditia echilibrului de faza (phase boundary) este determinata de tangenta comuna la energia libera pentru compozitiile Φ' si Φ''

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi} \right)_{\Phi = \Phi'} = \left(\frac{\partial \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi} \right)_{\Phi = \Phi''}$$

Derivata energiei libere de amestec per loc in raport cu fractia volumica a componentului A

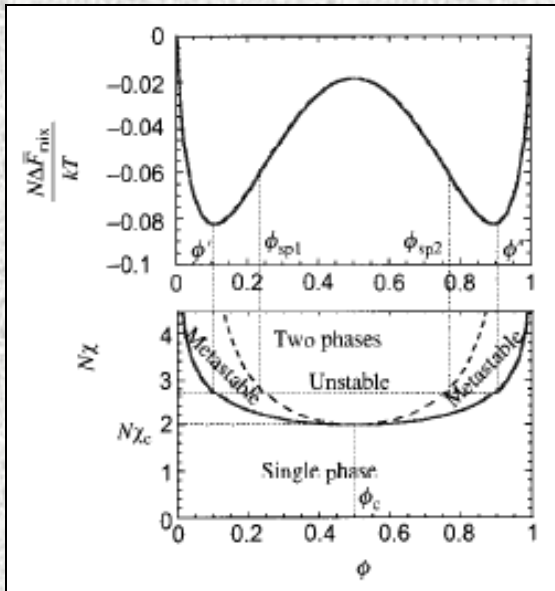
$$\frac{\partial \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi} = k_B T \left[\frac{\ln \Phi}{N_A} + \frac{1}{N_A} - \frac{\ln(1 - \Phi)}{N_B} - \frac{1}{N_B} + \chi(1 - 2\Phi) \right]$$

Pentru o solutie polimerica simetrica $N_A = N_B = N$, tangenta comuna este orizontala

$$\frac{k_B T}{N} [\ln \Phi - \ln(1 - \Phi) + \chi N (1 - 2\Phi)] = 0$$

Ecuatia poate fi rezolvata pentru parametru de interactie corespunzand curbei echilibrului de faza (binodala**)**

$$\chi_b = \frac{1}{(2\Phi - 1)N} [\ln \Phi - \ln(1 - \Phi)]$$



Binodala – curba echilibrului de faza
($\chi N=2,7$)

Diagrama de faza

Binodala – linie continua

Spinodala – linie intrerupta

Revenind la solutia asimetrica de polimeri, punctele de inflexiune sunt date de:

$$\frac{\partial^2 \Delta \tilde{F}_{amest}}{\partial \Phi^2} = k_B T \left[\frac{1}{N_A \Phi} + \frac{1}{N_B (1 - \Phi)} - 2\chi \right] = 0$$

Curba punctelor de inflexiune defineste granita intre regiunea nestabila si cea metastabila - **spinodala**

Spinodala pentru o solutie asimetrica de polimer

$$\chi_s = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_A \Phi} + \frac{1}{N_B (1 - \Phi)} \right]$$

Minimul curbei spinodale corespunde punctului critic

$$\frac{\partial \chi_s}{\partial \Phi} = \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{N_A \Phi^2} + \frac{1}{N_B (1 - \Phi)^2} \right] = 0$$

Solutia ecuatiei este **compozitia critica**

$$\Phi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$$

Valoarea critica a parametrul de interactie

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

Pentru o solutie de polimeri simetrica $N_A = N_B = N$

Compozitia critica este $\Phi_c = 1/2$

Parametrul de interactie critic este foarte mic $\chi_c = 2/N$

Deoarece parametru de interactie critic este foarte mic pentru amestecuri de polimeri cu lanturi lungi, majoritatea polimerilor avand $\chi > \chi_c$ sufera o separare de faza. Numai in amestecuri cu o repulsie foarte slaba ($0 < \chi < \chi_c$) sau cu o atractie neta intre componente amestecului ($\chi < 0$) formeaza un amestec omogen pentru intreg domeniu al compozitiilor.

Binodala si spinodala pentru un amestec binar se intalnesc in **punctul critic**.

Pentru $\chi < \chi_c$ amestecul omogen este stabil pentru orice compozitie.

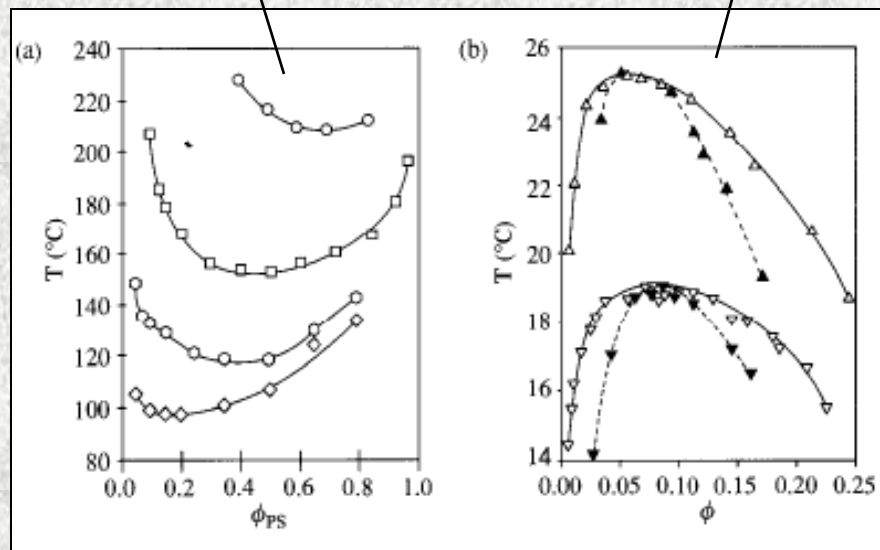
Pentru $\chi > \chi_c$ exista un salt al fractiei volumice intre cele doua ramuri ale binodalei. Pentru orice compozitie in interiorul acestei regiuni, starea de echilibru corespunde la doua faze cu fractiile volumice Φ' si Φ'' aflate pe cele doua ramuri ale curbei de coexistenta la aceiasi valoare a lui χ .

Rezultate experimentale

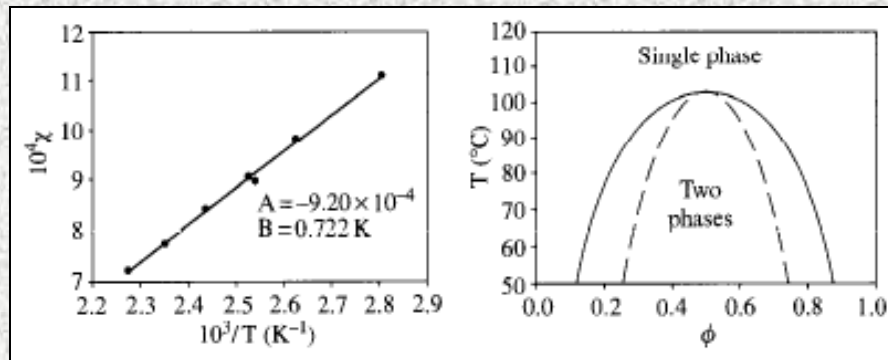
Parametrul de interactie este schimbat prin modificarea temperaturii

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T}$$

Ex.: a) solutii de polimeri; b) solutii de polimer in solvent cu masa moleculara mica



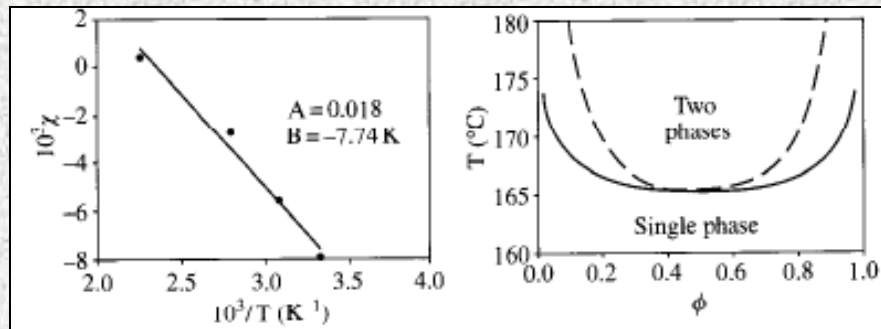
1. $B > 0 \rightarrow \chi$ descreste cand temperatura creste



Temperatura maxima a regiunii bi-fazice se numeste **temperatura superioara critica a solutiei**.

Pentru $T < T_c$, amestecul omogen este stabil

2. $B < 0 \rightarrow \chi$ descreste cand temperatura descreste



Temperatura minima a regiunii bi-fazice se numeste **temperatura inferioara critica a solutiei**.

Cazul $B > 0$ este comun si inteles mai bine

Exista insa multe exemple de solutii polimere care au separare de faza cand temperatura se mareste

Exista exemple cand B isi poate schimba semnul la modificarea temperaturii conducand la aparitia ambelor puncte critice: superior si inferior