

Klasična termodinamika

Miješanje tekućina koje tvore idealnu smjesu

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

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

Makromolekularna termodinamika



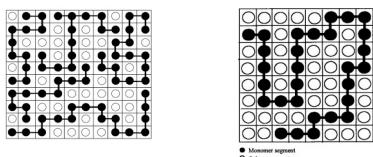
Paul John Flory
(1910 – 1985)

Flory – teorija rešetke (*lattice theory*)

- pretpostavlja binarnu otopinu koja se sastoji od polimernih lanaca i otapala

Makromolekularna termodinamika

teorija rešetke (*lattice theory*)



$$n_0 = n_1 + y n_2$$

y – broj segmenata u lancu
 n_1 – broj molekula otapala u rešetci
 n_2 – broj molekula lanaca
 n_0 – ukupni broj mesta u rešetci

Makromolekularna termodinamika

Volumni udjeli:

$$\Phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + y n_2}$$

$$\Phi_2 = \frac{y n_2}{n_1 + y n_2}$$

Makromolekularna termodinamika

Flory – teorija rešetke (*lattice theory*)

$$\Delta_{\text{mix}} S = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = kT \chi_1 n_1 \phi_2 \quad \text{Flory-eva interakcijska energija}$$

χ_1 karakterizira interakcijsku energiju po molekuli otapala

$$\Delta_{\text{mix}} G = kT[(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) + \chi_1 n_1 \Phi_2]$$

Makromolekularna termodinamika

Joel Henry Hildebrand
(1881 – 1983)



$$\Delta_{\text{mix}} H = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$

δ_1 i δ_2 - parametri topljivosti

Izračun topljivosti nekog polimera u nekom otapalu:

$$(\delta_2 - 1,1) < \delta_1 < (\delta_2 + 1,1)$$

Makromolekularna termodinamika

termodinamička kvaliteta otapala
(*thermodynamic quality of solvent*)

- kvalitativna karakterizacija međudjelovanja polimer – otapalo
- termodinamički dobro otapalo (*good solvent*)
- termodinamički slabo otapalo (*poor solvent*)

isključeni volumen makromolekule
(*excluded volume of a macromolecule*)

- volumen iz kojeg makromolekula u razrijeđenoj otopini efektivno isključuje sve druge makromolekule
- isključeni volumen makromolekule ovisi o termodinamičkoj kvaliteti otapala i nije mjeru geometrijskog volumena te makromolekule

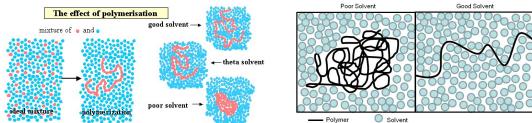
Makromolekularna termodinamika

termodinamički dobro otapalo (*good solvent*)

- interakcije između lanaca i otapala povoljne – pojava isključenog volumena (*excluded volume*)

termodinamički slabo otapalo (*poor solvent*)

- interakcije između lanaca i otapala nepovoljne – isključeni volumen (*excluded volume*) se smanjuje



Makromolekularna termodinamika



Θ stanje (theta state)

- kod Θ stanja, isključeni volumen nestaje
- polimerna otopina u theta-stanju podsjeća na idealnu otopinu i theta-stanje može se nazvati pseudo-idealnim stanjem
- ipak, otopina u theta-stanju ne smije se poistovjetiti s idealnom otopinom

raspored predavanja

14. 4. polielektroliti i
polielektrolitni kompleksi
odabir seminarskih tema

19. 5. seminari

26. 5. seminari

21. 4. nema predavanja (Uskrs)

2. 6. seminari ?

28. 4. nema predavanja (ispitni
rok)

5. 5. polielektrolitni višeslojevi i
primjena

12. 5. fizikalna kemija proteina