

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

Химия және химиялық технологиялар факультеті

Органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы

және технологиясы кафедрасы

ПОЛИМЕРЛЕР ХИМИЯСЫ

«6В05301 – Химия» білім беру бағдарламасы

Үркімбаева Перизат Ибрагимқызы, х.ғ.к., доцент;

12-дәріс. ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ТАБИҒАТЫ, ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ. ЕРУ ҮДЕРІСІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ.



МАҚСАТЫ

Полимер ерітінділерінің табиғаты мен ерекшеліктерімен танысу.

ЖОСПАРЫ

1. Полимер ерітінділерінің негізгі қасиеттерінің төмен молекулалы қосылыстар ерітінділерінен ерекшеліктері.
2. Полимерлерді ерітудің термодинамикалық ерекшеліктері.
3. Полимерлер ерітінділерінің физикалық химиясының негізгі түсініктері: еріткіштің сапасы, θ -жағдайы, екінші вириалды коэффициенттер.

ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ТАБИҒАТЫ



meddovidka.ua



apschool.ru



-80ea3ak5a_xn--p1ai



odin-kvd.ru

ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ТАБИҒАТЫ

Шын ерітінділер

Полимер макромолекулярлық деңгейге дейін бөлініп, қасиеттері уақыттың ұзақтығынан өзгермейтін бір фазалы ерітінділер.

Коллоидты жүйелер

Уақыт өткен сайын біртіндеп екі фазаға бөлінетін, тұрақсыз жүйелер жатады.

ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ТАБИҒАТЫ

Полимерлер ерітінділерінің ерекшеліктері:

- Ісіну
- Полимер ерітіндісінің жоғары тұтқырлығы
- Классикалық термодинамика заңдары мен теңдеулерінен кейбір ауытқулар.

ПОЛИМЕРДІ ЕРУ ПРОЦЕСІНІҢ САТЫЛАРЫ

1. Гетерогенді жүйе

Полимер және еріткіш фазасы.

2. Гетерогенді
жүйе

Бір фаза полимердің еріткіштегі ерітіндісі,
екіншісі еріткіш.

3. Гетерогенді жүйе

Бір фаза полимердің еріткіштегі ерітіндісі,
екіншісі – полимердің еріткіштегі ерітіндісі.

4. Гомогенді жүйе

Гетерогенді екі фазалы жүйе
араласып, бір фазалы жүйе болады.

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Полимер өздігінен ерігенде, жүретін үдерістер:

Еріткіш молекуласы полимерлер қаңқасына диффузияланады.

Еріткіш молекулалары макромолекуланың активті орталықтарында сольваттанады.

Сольваттану нәтижесінде молекуладан ірі құрылым ыдырайды және молекулааралық әрекеттестік әлсірейді.

Шекті сольваттанған макромолекулалар ісінген полимер бетінен бөлінеді.

Сольваттанған макромолекула полимерден ерітіндіге диффузияланады.

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Еріткіштің термодинамикалық ынтықтығы мен сапасын бағалауға болатын шамалар

ΔG

μ_i

Ерудің міндетті шарты – компоненттер араласқанда еркін энергияның азаюы. Полимер ерітіндісі термодинамикалық тұрақты және қайтымды жүйе болғандықтан, полимер ерігенде, еркін энергия төмендейді:

$$\Delta G_{\text{ар}} = (G_{\text{ер}} - \sum G_{\text{комп}}) < 0$$

Мұндағы $\Delta G_{\text{ар}}$ – Гиббс энергиясының еру кезіндегі өзгеруі;

$G_{\text{ер}}$ – ерітіндінің Гиббс энергиясы;

$\sum G_{\text{комп}}$ – ерігенге дейінгі компоненттердің Гиббс энергиясының қосындысы.

Бұл өрнектің орындалуы келесі жағдайларда болады:

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

1. $\Delta H < 0$ және $\Delta S > 0$ – еру экзотермиялық энтропияның өсуі арқылы жүреді.
2. $\Delta H < 0$ және $\Delta S < 0$ – еру экзотермиялық.
3. $\Delta H > 0$ және $\Delta S > 0$ – еру эндотермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді.
4. $\Delta H = 0$ және $\Delta S > 0$ – еру атермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді.

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j}$$

Химиялық потенциал қысым мен температура және басқа компоненттердің моль саны n_i тұрақты болған жағдайда концентрациясы берілген ерітіндіге i – компонентінің аз мөлшерін қосқан кезде пайда болатын **еркін энергияның** өсімшесіне тең.

$$\Delta G < 0 \quad \mu_i < 0$$

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Термодинамикалық
ынтықтың шамасына
қарай еріткіштерді бөледі.

Жақсы

Полимермен әрекеттескенде, ΔG мен $\Delta\mu_i$
абсолют мәндері жоғары болатын еріткіштер.

Нашар

Полимермен әрекеттескенде, ΔG мен
 $\Delta\mu_i$ өзгерісі аз болатын еріткіштер.

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Идеал ерітінділер үшін әрбір компоненттің химиялық потенциалы ерітіндідегі сол компоненттің мольдік үлесімен X_i ғана сипатталады:

$$\Delta\mu_i = RT \ln X_i \quad (1)$$

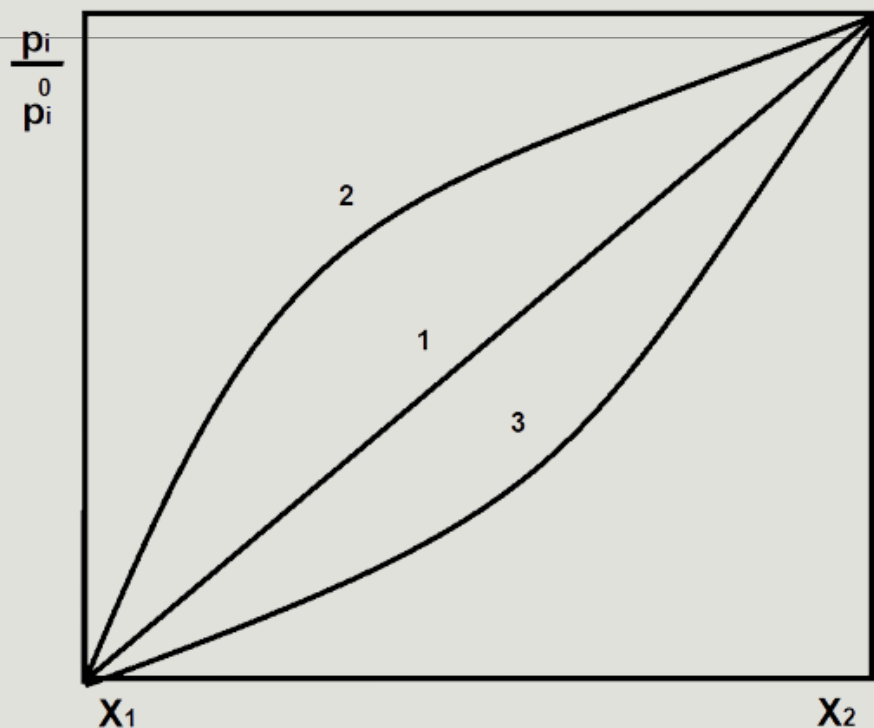
демек

$$\frac{p_i}{p_i^0} = X_i \quad (2)$$

Ерітіндідегі компоненттің салыстырмалы бу қысымы сол компоненттің мольдік үлесіне тең.

Бұл қатынас **Рауль заңы** деп аталады.

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ



1 – идеал ерітінді ($\frac{p_i}{p_i^0} = X_i$);

2 – оң ауытқу ($\frac{p_i}{p_i^0} > X_i$),

3 – теріс ауытқу ($\frac{p_i}{p_i^0} < X_i$).

Полимер ерітіндісінің бу қысымының компоненттердің мольдік үлесіне тәуелділігі

ЕРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Полимерді ерітуде ерекшелік – энтропия рөлінің жоғары болуы, себебі полимер ертіндіні сіңіргенде макромолекула конформациясының өзгеру ықтималдылығы артады.

Энтропияның өзгеруі Флори-Хаггинс теңдеуімен анықталады:

$$\Delta S = - R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

мұндағы R – универсал газ тұрақтысы;

n_1, n_2 – компоненттердің мольдер саны;

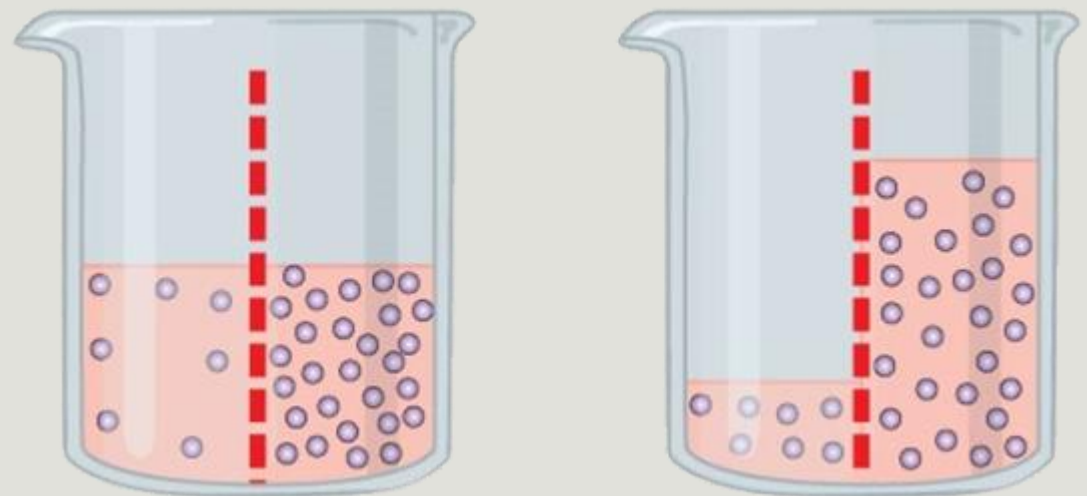
ϕ_1, ϕ_2 – олардың көлемдік үлесі.

ОСМОС ҚЫСЫМЫ

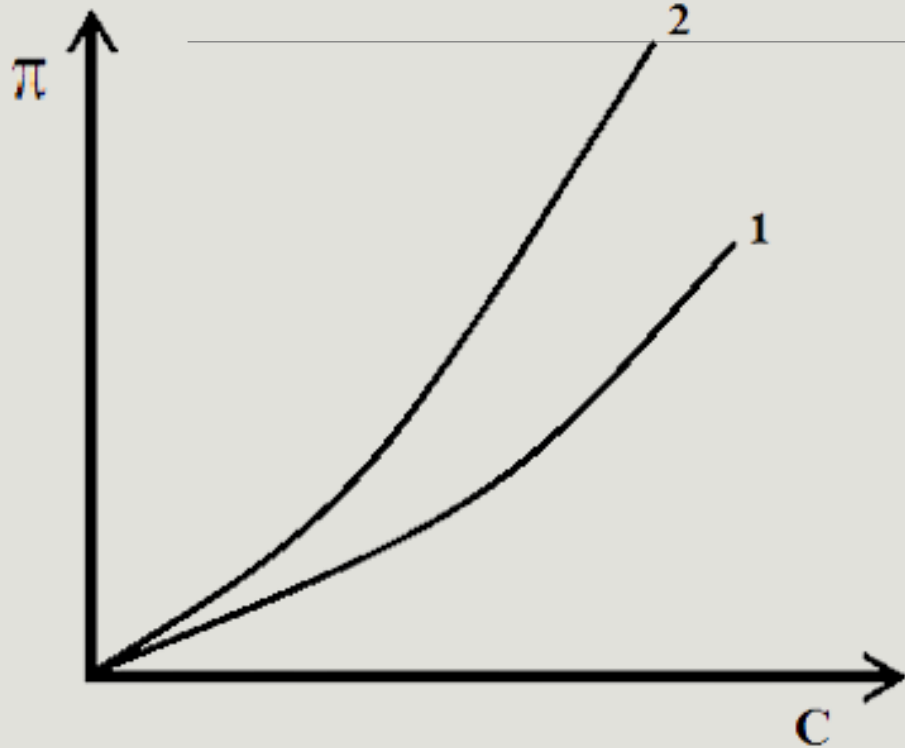
<https://study.com/academy/lesson/osmotic-pressure-definition-formula-quiz.html>

47-59 сек

Видеоны жайлап, 29 секундқа созу керек



ПОЛИМЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ КҮЙ ТЕНДЕУІ



$$\pi = cRT$$

C – концентрация,

R – универсал газ тұрақтысы,

T – температура.

Осмос қысымының төмен молекулалық заттар

(1) және полимер ерітіндісінің

(2) концентрацияларына тәуелділік қисықтары.

ПОЛИМЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ КҮЙ ТЕҢДЕУІ

Осмостық қысымының полимер концентрациясына тәуелділігі Ван-дер-Ваальс теңдігімен көрсетіледі:

$$\pi = RT(A_1C + A_2C^2 + A_3C^3 + \dots) \quad (1)$$

немесе

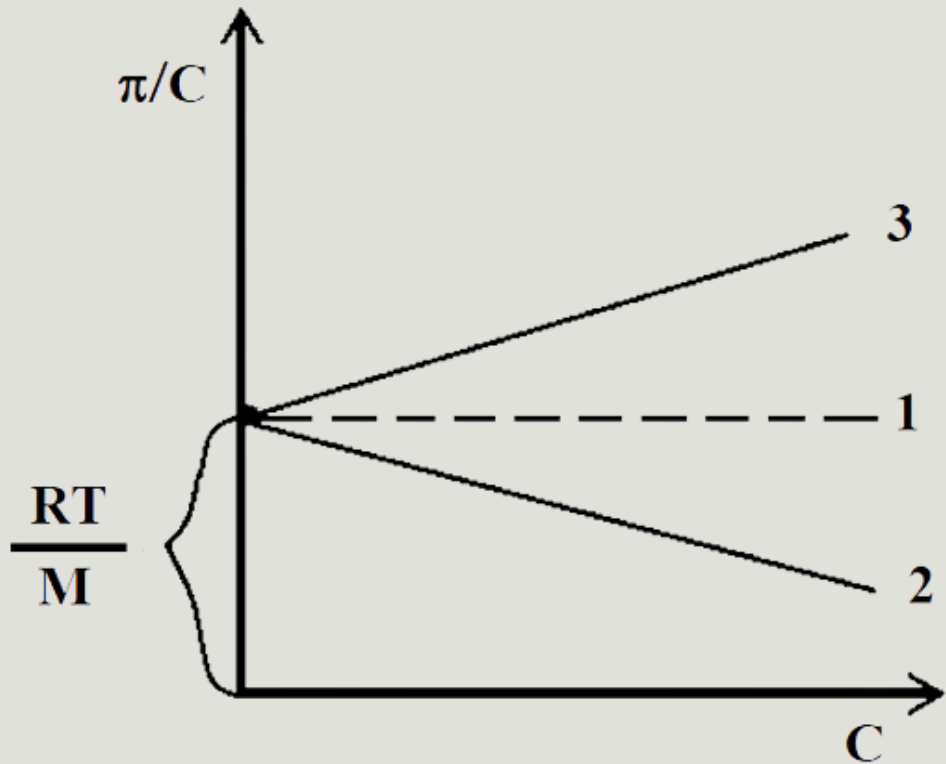
$$\frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2C + A_3C^2 + \dots) \quad (2)$$

C – полимердің ерітіндідегі концентрациясы,
 A_1, A_2, A_3, \dots - I, II, III вириал коэффициенттері.

Бірінші вириал $A_1 = 1/M$ коэффициенті полимердің молекулалық массасына тікелей қатынасымен байланысқан.

ПОЛИМЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ КҮЙ ТЕНДЕУІ

$$\frac{\pi}{C} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2C\right)$$



Бір полимердің әртүрлі еріткіштердегі ерітіндісі үшін $\pi/C=f(c)$ тәуелділік қисықтары.

Бірінші вириал A_1 коэффициенті полимердің молекулалық массасына тікелей $A_1 = 1/M$ қатынасымен байланысқан.

$$A_2 = \text{tg}\alpha$$

- 1– $A_2=0$ идеал ерітінді,
- 2– $A_2<0$ нашар еріткіш,
- 3– $A_2>0$ жақсы еріткіш.

ЕРІТКІШТІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ САПАСЫ

$$A_2 = \frac{p_1}{M_1 p_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

ρ_1, ρ_2 – еріткіштің және полимердің тығыздығы.

M_1 – еріткіштің молекулалық массасы.

χ – Флори-Хаггинстің әрекеттесу параметрі.

ЕРІТКІШТІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ САПАСЫ



Идеал еріткіш

$$A_2=0$$

$$\chi=1/2$$

Жақсы еріткіш

$$A_2>0$$

$$\chi<1/2$$

Нашар еріткіш

$$A_2<0$$

$$\chi>1/2$$

ЕРІТКІШТІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ САПАСЫ

χ – параметрі Гиббстің әрекеттестік энергиясын сипаттайды, демек, ол еріткіштің жылулық эффектісін де, бағдарлану эффектісін де ескереді.

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 - k_1 = \psi_1(1 - \Theta/T) \quad (1)$$

Мұндағы $\Theta = k_1 T / \psi_1$ өлшемі - температура өлшемімен берілетін Θ (тэта) температура немесе Флори температурасы деп аталатын параметр.

Жоғарыдағы теңдеулерден A_2 мен температураның арасындағы байланысты алуға болады:

$$A_2 = \frac{p_1}{M_1 p_2^2} \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \quad (2)$$

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Полимерлер ерітінділерінің коллоидты жүйелерден ерекшеліктері: бір фазалы, термодинамикалық тұрақты, өздігінен пайда болады.
2. Полимерлерді еруінің термодинамикалық ерекшеліктері Флори-Хаггинс теориясы бойынша және Ван-дер-ваальстың концентрация бойынша жіктелу теңдеуімен сипатталады.
3. Полимерлі ерітінділерінің екінші вириалды коэффициент, тәтта температура, парциалдық бу қысымы арқылы идеал, жақсы және нашар ерітінді болып бөлінеді.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. /– Алматы: Альманах, 2023. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. – 537 б.
3. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Полимерлердің химиясы мен физикасы. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСТАР

1. <http://meddovidka.ua/content/view/789/>
3. <https://apschool.ru/2016/04/27/formy/>
4. <https://xn--80aa3ak5a.xn--p1ai/news/kapsuly-dlya-dostavki-lekarstv-iz-kleya-sozdali-v-rkhtu/>
5. <https://odin-kvd.ru/blog/pravila-priema-lekarstv-i-vybor-sposoba-zapivki>