

Termodynamická podmienka chemomechanickej rovnováhy

L. VALKO

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Tykodiho metódou rýchlostne ustálených procesov je odvodená termodynamická podmienka chemomechanickej rovnováhy pre orientovanú vzorku polymérnej látky vo forme vlákna alebo filmu v styku s kvapalnou alebo parnou fázou konformačného činidla. Riešenie sa zakladá na tom, že zložitý mechanizmus vzájomnej interakcie polymér—konformačné činidlo, výsledkom ktorého sú mechanické efekty, je nahradený vonkajším špecifickým silovým poľom, ktorého potenciál závisí predovšetkým od fyzikálnochemického charakteru príslušných zložiek.

Výskum priamej premeny chemickej energie na mechanickú má význam pre konštrukciu budúcich chemomechanických strojov. Možno zhotoviť makromolekulové pracujúce svaly, v ktorých sa chemická energia mení na mechanickú a naopak, a to na účet iónových reakcií medzi atómovými skupinami makromolekulového koloidného elektrolytu a molekulami nízkomolekulového elektrolytu. Premena je charakterizovaná zmenou priestorovej konformácie polymérnych reťazcov, makroskopicky sa prejavujúcej v predlžovaní alebo skracovaní pracujúceho svalu [1—3].

S premenou chemickej energie na mechanickú, pravda, v menšej miere sa stretávame aj pri štúdiu polymérnych látok s vyhranenou osovou orientáciou geometrického tvaru vlákna alebo filmu. V takýchto prípadoch je uvoľnenie chemickej energie v prevažnej miere spojené s trhaním vnútroreťazových a medzireťazových vodíkových mostíkov a van der Waalových väzieb sieťovej štruktúry polyméru, zapríčineným interakciou s nízkomolekulovými látkami polárneho charakteru [4—8]. Nízkomolekulovú látku uvedených vlastností budeme nazývať konformačným činidlom.

Mechanické efekty v polyméroch možno vyvolať zmenou teploty polyméru, vonkajšou účinkujúcou silou a ako sme už uviedli, aj špecifickým druhom interakcie molekúl nízkomolekulovej polárnej látky s van der Waalovými silami a vodíkovými väzbami sieťovej štruktúry polyméru. Pri štúdiu chemomechanických procesov polymérnych látok z termodynamického hľadiska núka sa použiť termodynamiku v špecifickom silovom poli, v ktorom potenciálna energia príslušnej zložky závisí nielen od hmotnosti, ale aj od fyzikálnochemického charakteru jednotlivých zložiek. Ekvipotenciálne plochy silového poľa, prislúchajúce jednotlivým zložkám, môžu byť prípadne i nekonformné [9]. S ohľadom na tieto vlastnosti špecifického silového poľa je odvodená termodynamická podmienka chemomechanickej rovnováhy pre systém, ktorý

je v špecifickom silovom poli. Odvodenie sa vykonalo Tykodiho metódou termodynamiky rýchlostne ustálených procesov [10].

G. Gee [11] predpokladá, že konformácie makromolekulových reťazcov sú vo vzájomnej korelácii, ktorá sa prejavuje určitým stupňom lokálneho usporiadania reťazcov polyméru. Nový pohľad na štruktúru amorfných polymérov vyplýva aj z práce V. A. Kargina, A. I. Kitajgorodského a G. L. Slonimského [12]. Podľa ich predstavy amorfné polyméry nepozostávajú z jednotlivých oddelených reťazcov makromolekuly, ktorých konformácia je navzájom nezávislá, ale sú zložené z balíkov reťazcov (vysokousporiadaných nadmolekulových štruktúr), ktoré sa vyznačujú určitou konformáciou. Balík je súbor určitého počtu segmentov reťazcov tesne uložených vedľa seba. Vznik balíkov v amorfnom polymére, spočívajúci v paralelnom uložení segmentov reťazcov vedľa seba, je zapríčinený geometrickou štruktúrou dlhých makromolekulových reťazcov a príťažlivými silami pôsobiacimi medzi jednotlivými segmentami reťazcov. V prípade polárnych polymérov sú to predovšetkým vodíkové väzby a príťažlivé sily indukčného, orientačného a disperzného vzájomného pôsobenia. Balíky sú teda orientovanými systémami štatistického súboru reťazcov polyméru. Na základe týchto predstáv bol vyslovený predpoklad, že balíková štruktúra polymérov je podobná doménovej štruktúre feromagnetických látok [13].

Po vložení orientovanej vzorky polymérnej látky do parnej alebo kvapalnej fázy konformačného činidla dochádza ku zmene orientácie balíkov polyméru vzhľadom na os najväčšieho lineárneho rozmeru. Zmena orientácie balíkov polyméru sa makroskopicky prejavuje v predlžovaní alebo skracovaní vzorky. To, či dôjde ku skráteniu alebo predĺženiu vzorky, závisí od jej predchádzajúceho vnútromechanického stavu polyméru — od jeho histórie [14].

Špecifické silové pole

Potenciál ľubovoľnej zložky systému v nešpecifickom silovom poli možno vyjadriť univerzálnou funkciou súradníc. Ekvipotenciálne plochy všetkých zložiek systému v nešpecifickom silovom poli sú konformné. Nešpecifickým silovým polom je gravitačné pole. E. Erdős [9] zaviedol pojem špecifického silového poľa, ktorého potenciál je funkciou nielen hmotnosti, ale aj fyzikálno-chemických vlastností systému. Chemomechanický systém, pozostávajúci zo vzájomne na seba neúčinkujúcich balíkov polyméru a molekúl nízkomolekulej látky, pokladáme za systém vo vonkajšom špecifickom silovom poli, ktoré je ekvivalentné vnútornému molekulovému polu elektrického charakteru vzájomne interagujúcich chemicky aktívnych skupín polymérnych reťazcov a molekúl nízkomolekulej látky.

Vlastnosti systému

Uvažujme vzorku polymérnej látky geometrického tvaru vlákna alebo filmu. Za neprítomnosti vonkajšieho špecifického silového poľa sa polymér vyznačuje určitou konformáciou balíkov, ktorá závisí od jeho predchádzajúceho mechanického predlžovania. Po vložení orientovanej vzorky do parnej

alebo kvapalnej fázy konformačného činidla dochádza k difúzii molekúl činidla, a to v prvých fázach difúzie predovšetkým do amorfných častí polyméru. Špecifický účinok molekúl konformačného činidla sa prejavuje v tom, že vplyvom interakcie molekúl s vodíkovými väzbami polyméru dochádza k zmene orientácie balíkov polyméru za súčasného skracovania alebo predlžovania. Takto dochádza ku zmene vnútromechanického stavu orientovanej vzorky. Na problém sa môžeme pozeráť tak, ako keby napučaná sieť balíkov polyméru bola prítomná vo vonkajšom špecifickom silovom poli s určitým potenciálom. O tomto silovom poli budeme predpokladať, že potenciál rozličných zložiek môže mať v danom mieste systému rôznu hodnotu a že je funkciou len miesta, čo znamená, že potenciál i -tej zložky v danom mieste nezávisí od hmotnosti telies v okolí a navyiac ekvipotenciálne plochy jednotlivých zložiek nemusia byť konformné. Ďalej o ňom predpokladáme, že je funkciou dĺžky najväčšieho lineárneho rozmeru orientovanej vzorky a retraktívnej sily, ktorá je príčinou jeho predlžovania alebo skracovania.

Základné rovnice

Predpokladáme, že orientovaná vzorka polymérnej látky spolu s konformačným činidlom je uzavretá v pevnej a nepohyblivej látkovej izolovanej nádobe, ktorej steny sú priestupné pre vonkajšie špecifické silové pole. Ak orientovaná vzorka polyméru vymieňa s konformačným činidlom teplo a prácu za nerovnovážneho stavu, prvý termodynamický princíp možno vyjadriť v tvare [15]:

$$dE/dt = dQ/dt + dW/dt \quad (1)$$

alebo

$$\dot{E} = \dot{Q} + \dot{W}, \quad (1a)$$

kde \dot{E} vyjadruje časovú zmenu energie celého systému, \dot{Q} rýchlosť výmeny tepla medzi systémom a okolím a \dot{W} vyjadruje časovú zmenu práce síl pôsobiacich na uvažovaný systém.

Molekuly nízkomolekulej polárnej látky zapríčiňujú zmenu konformácie polymérnych reťazcov, ktorá sa makroskopicky prejavuje v zmene elastických vlastností vzorky. Za prítomnosti molekúl konformačného činidla balíky reťazcov existujú v menej pravdepodobnom stave a často v energeticky nevýhodných konformáciách. Tú časť celkovej voľnej energie orientovanej vzorky, ktorá súvisí s elastickými vlastnosťami siete polymérnych reťazcov a s ich konformáciou, nazveme elastickou voľnou energiou alebo konformačnou voľnou energiou. Pri predlžovaní alebo skracovaní vzorky dochádza ku zmene vnútornej energie celého systému U' a ku zmene elastickej voľnej energie

vzorky Φ' S ohľadom na to, že predlžovanie alebo skracovanie vzorky prebieha určitou konečnou rýchlosťou, vzorka polyméru pri chemomechanickom procese sa vyznačuje určitou kinetickou makroskopickou energiou. Pri vertikálnej polohe vzorky kinetická energia zapríčiňuje zmenu ťažiska vzorky, v dôsledku čoho dochádza aj ku zmene jej potenciálnej energie. Možno predpokladať, že príspevok makroskopickej kinetickej a potenciálnej energie vzorky vzhladom na jej vnútornú a elasticnú voľnú energiu nemusí byť zanedbateľne malý. Na základe toho časovú zmenu celkovej energie vzorky systému vyjadríme v tvare

$$\dot{E} = \dot{U}' + \dot{\Phi}' + \dot{E}_k + \dot{E}_p, \quad (2)$$

kde \dot{U}' je časová zmena vnútornej energie celého systému, $\dot{\Phi}'$ je rýchlosť zmeny elastickej voľnej energie vzorky, \dot{E}_k a \dot{E}_p je časová zmena makroskopickej kinetickej a potenciálnej energie vzorky.

Pri štúdiu chemomechanických efektov orientovanej vzorky polymérnej látky dochádza pri stálnej teplote ku zmene vnútornej a elastickej voľnej energie v dôsledku transportu a interakcie molekúl konformačného činidla, predovšetkým s vodíkovými väzbami siete polymérnych reťazcov. Podľa R. J. Tykodiho časovú zmenu \dot{U}' viaczložkového a viacfázového systému možno vyjadriť v tvare

$$\dot{U}' = \sum_i \sum_j \bar{U}'_{ij} \dot{n}_{ij}, \quad (3)$$

kde znak i ($i = 1, 2, 3, \dots$) sa vzťahuje na jednotlivé zložky konformačného činidla a znak j ($j = \alpha, \beta, \dots$) na jednotlivé fázy systému.

Parciálna mólová vnútorná energia \bar{U}'_{ij} i -tej zložky v j -tej fáze je definovaná takto:

$$\bar{U}'_{ij} = (\partial U' / \partial n_{ij})_{n_{i' \neq i}, X}, \quad (4)$$

kde X ($X = X_1, X_2, X_3, \dots$) je súbor parametrov, pri ktorých uvedená parciálna derivácia má fyzikálny zmysel; $\dot{n}_{ij} = dn_{ij}/dt$ je tok mólov i -tej zložky do j -tej fázy systému.

Ak predpokladáme, že jedna orientovaná vzorka, ktorú si označíme znakom $j = \alpha$, je v styku s viaczložkovým konformačným činidlom, možno pre $\dot{\Phi}'$ písať:

$$\dot{\Phi}' = \sum_i \bar{\Phi}'_{i\alpha} \dot{n}_{i\alpha}, \quad (5)$$

kde parciálna mólová elasticná voľná energia $\bar{\Phi}'_{i\alpha}$ je definovaná nasledujúcim spôsobom:

$$\bar{\Phi}'_{i\alpha} = (\partial \Phi' / \partial n_{i\alpha})_{n_{i' \neq i}, X}. \quad (6)$$

Ak neuvažujeme chemickú reakciu medzi molekulami konformačného činidla a funkčnými skupinami polyméru, zákon zachovania počtu častíc možno vyjadriť v tvare

$$\sum_i \sum_j n_{ij} = \text{const.} \quad (7)$$

Derivovaním poslednej rovnice podľa času dostaneme:

$$\sum_i \sum_j \dot{n}_{ij} = 0. \quad (8)$$

Rýchlosť výmeny tepla medzi okolím a uvažovaným systémom v prípade izotermického procesu možno vyjadriť podľa rovnice

$$\dot{Q} = T\dot{S}, \quad (9)$$

kde T je absolútna teplota a $\dot{S} = dS/dt$ je časová zmena entropie celého systému.

Časová zmena práce dodanej do systému sa rovná:

$$\dot{W} = - \sum_j A_j \dot{a}_j = - \sum_i \sum_j A_j \bar{a}_{ij} \dot{n}_{ij}, \quad (10)$$

kde \dot{a}_j je časová zmena vonkajšieho parametra zovšeobecnenej Lagrangeovej súradnice j -teho vonkajšieho telesa a A_j je zovšeobecnená sila prislúchajúca tomuto vonkajšiemu parametru, pričom \bar{a}_{ij} je definované takto:

$$\bar{a}_{ij} = (\partial a_{ij} / \partial n_{ij})_{n_{i\alpha} \neq n_{w\alpha}, X}, \quad (11)$$

Určenie \dot{E}_k a \dot{E}_p

Kinetická a potenciálna energia orientovanej vzorky spĺňa funkčnú závislosť:

$$E_k = E_k \{n_{1\alpha}(t), n_{2\alpha}(t), n_{n\alpha}(t), v[n_{i\alpha}(t)]\}, \quad (12)$$

$$E_p = E_p \{n_{1\alpha}(t), n_{2\alpha}(t), n_{n\alpha}(t), h[n_{i\alpha}(t)]\}, \quad (13)$$

kde v je rýchlosť a h poloha ťažiska vzorky v čase t . Pre časovú zmenu kinetickej a potenciálnej energie vzorky z funkčných závislostí (12) a (13) vyplývajú rovnice

$$\dot{E}_k = \sum_i \bar{E}_{ki\alpha} \dot{n}_{i\alpha} + \sum (dE_k/dv) (\partial v / \partial n_{i\alpha})_{n_{i\alpha} \neq n_{w\alpha}, X} \cdot \dot{n}_{i\alpha}, \quad (14)$$

$$\dot{E}_p = \sum_i \bar{E}_{pi\alpha} \dot{n}_{i\alpha} + \sum_i (dE_p/dh) (\partial h / \partial n_{i\alpha})_{n_{i\alpha} \neq n_{w\alpha}, X} \cdot \dot{n}_{i\alpha}, \quad (15)$$

kde $\bar{E}_{ki\alpha}$ je parciálna mólová makroskopická kinetická energia a $\bar{E}_{pi\alpha}$ je parciálna mólová makroskopická potenciálna energia vzorky. Tieto sú definované rovnicou

$$\bar{E}_{ki\alpha} = (\partial E_k / \partial n_{i\alpha})_{n_{i\alpha} \neq n_{w\alpha}, X} \quad (16)$$

a rovnicou

$$\bar{\bar{E}}_{p\dot{\alpha}} = (\partial E_p / \partial n_{i\alpha})_{n_{i\alpha \neq n_{k\alpha}}, X}, \quad (17)$$

kde X má podobný význam ako pri ostatných parciálnych mólových veličinách. Je zrejmé, že vzorka sa vyznačuje makroskopickou kinetickou a potenciálnou energiou v dôsledku účinku na vzorku vnútornej a nie vonkajšej sily. Preto časová zmena kinetickej a potenciálnej energie vzorky je bezprostredne spojená so zmenou termodynamického stavu vzorky, v dôsledku čoho ich nemožno oddelene uvažovať. To znamená, že \dot{E}_k je spojené makrobrownovým pohybom reťazcov polyméru a je súčasťou vnútornej energie vzorky a \dot{E}_p je spojené s elastickými vlastnosťami vzorky a je súčasťou elastickej voľnej energie vzorky. Na základe toho možno písať:

$$\dot{U} = \dot{U}' + \dot{E}_k, \quad (18)$$

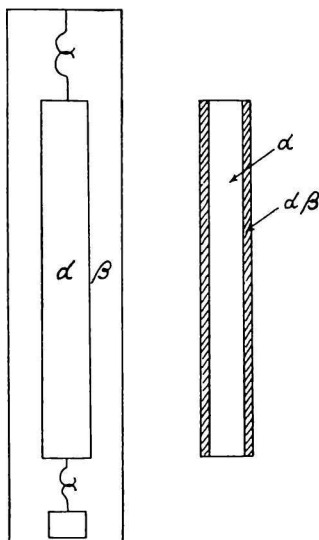
$$\dot{\Phi} = \dot{\Phi}' + \dot{E}_p, \quad (19)$$

kde \dot{U} je časová zmena celkovej vnútornej energie a $\dot{\Phi}$ je časová zmena celkovej elastickej voľnej energie vzorky. S ohľadom na rovnice (18) a (19) môžeme rovnicu (2) napísať v tvare

$$\dot{E} = \dot{U} + \dot{\Phi}. \quad (20)$$

Podmienka chemomechanickej rovnováhy

Uvažujme orientovanú vzorku polymérnej látky (obr. 1) v interakcii s molekulami konformačného činidla, ktoré môže byť v parnej alebo kvapalnej fáze. Celý systém pozostáva z n_1, n_2, \dots, n_{n-1} mólov zložiek konformačného činidla a n_n mólov polymérnej látky. Každá zložka konformačného činidla je prítomná v oboch fázach heterogénneho systému, pričom vylučujeme transport molekúl polymérnej látky do parnej alebo kvapalnej fázy konformačného činidla. Označme tuhý roztok konformačného činidla vo vzorku



Obr. 1. Pohľad na vzorku polymérnej látky s vyhranovou orientáciou — vlákno.

α — tuhý roztok konformačného činidla v polymére;
 β — konformačné činidlo v parnej alebo kvapalnej fáze;
 $\alpha\beta$ — medzifázová oblasť.

znakom α a parnú alebo kvapalnú fázu konformačného činidla znakom β . Medzifázovú oblasť označíme znakom $\alpha\beta$. Tuhý roztok konformačného činidla v polymére nech je pod tlakom P_α a konformačné činidlo pod tlakom P_β za podmienok nerovnovážneho stavu. Teplota je v celom systéme rovnaká a stála. Molekuly zložiek konformačného činidla spôsobujú deformáciu vzorky za súčasnej zmeny počtu väzbových kontaktov polymér—polymér, konformačné činidlo—polymér a konformačné činidlo—konformačné činidlo. Každý druh uvedenej interakcie sa vyznačuje určitým množstvom tepla, ktoré sa uvoľní alebo absorbuje pri chemomechanickom procese.

Ak neuvažujeme chemickú reakciu medzi aktívnymi skupinami polymérnej látky a molekulami konformačného činidla, zákon zachovania počtu častíc vyjadruje rovnica (7). Po derivácii rovnice (7) podľa času dostaneme:

$$\sum_j \sum_i \dot{n}_{ij} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad n_{n-1} \quad (21)$$

s ohľadom na to, že $\dot{n}_n = 0$ pre polymérnu látku.

Ak uvažujeme len jednu orientovanú vzorku v styku s viacerými zložkami konformačného činidla a predpokladáme, že jednotlivé časti systému môžu konať len objemovú prácu, prvý termodynamický princíp vyjadrený v tvare (1a) s ohľadom na rovnice (3), (4), (9), (10), (20) a (21) možno vyjadriť v tvare

$$\sum (\bar{U}_{i\alpha} \dot{n}_{i\alpha} + \bar{U}_{i\beta} \dot{n}_{i\beta} + \bar{\Phi}_{i\alpha} \dot{n}_{i\alpha}) = T\dot{S} - \sum (P_\alpha \bar{V}_{i\alpha} \dot{n}_{i\alpha} + P_\beta \bar{V}_{i\beta} \dot{n}_{i\beta}). \quad (22)$$

Pri rýchlostne ustálenom transporte látky medzi vzorkou a konformačným činidlom možno predpokladať, že medzifázová oblasť sa nachádza v stacionárnom stave. Za tohto predpokladu medzifázová oblasť $\alpha\beta$, aj keď sa vyznačuje gradientom teploty a tlaku, je energeticky invariantná po celú dobu trvania rýchlostne ustáleného procesu. Rovnicu (22) možno písať v tvare

$$\sum (\bar{U}_{i\alpha} + \Phi_{i\alpha} + P_\alpha \bar{V}_{i\alpha}) \dot{n}_{i\alpha} = T\dot{S} - \sum (\bar{U}_{i\beta} + P_\beta \bar{V}_{i\beta}) \dot{n}_{i\beta}. \quad (23)$$

Systém rovníc (23) doplníme sústavou rovníc (24), ktorá vyplýva z (21):

$$\sum \dot{n}_{i\alpha} = - \sum_i \dot{n}_{i\beta}. \quad (24)$$

Podmienku chemomechanickej rovnováhy vyjadríme pre k -tu zložku konformačného činidla. Ak okrem k -tej zložky ostatné zložky neprechádzajú z jednej fázy do druhej, z rovníc (23) a (24) vyplýva:

$$(U_{k\alpha} + \Phi_{k\alpha} + P_\alpha V_{k\alpha}) \dot{n}_{k\alpha} = T\dot{S} - (\bar{U}_{k\beta} + P_\beta V_{k\beta}) \dot{n}_{k\beta}, \quad (25)$$

$$\dot{n}_{k\alpha} = - \dot{n}_{k\beta}. \quad (26)$$

Ak do rovnice (24) za $\dot{n}_{k\beta}$ dosadíme $-\dot{n}_{k\alpha}$, dostaneme výraz

$$\bar{U}_{k\alpha} + P_\alpha V_{k\alpha} + \Phi_{k\alpha} = T\dot{S}/\dot{n}_{k\alpha} + U_{k\beta} + P_\beta \bar{V}_{k\beta}. \quad (27)$$

Pri prechode od rýchlostne ustáleného procesu k rovnovážnemu procesu treba vziať do úvahy, že $P_\alpha \rightarrow P_\beta \rightarrow P$ a $\dot{n}_{k\alpha} \rightarrow 0$. Potom rovnicu (27) pre rovnovážny proces môžeme napísať v tvare

$$\overline{H}_{k\alpha} + \overline{\Phi}_{k\alpha} = T \lim_{\dot{n}_{k\alpha} \rightarrow 0} (\dot{S}/\dot{n}_{k\alpha}) + \overline{H}_{k\beta}, \quad (28)$$

kde $\overline{H}_k = \overline{U}_k + P\overline{V}_k$ je parciálna mólová entalpia k -tej zložky konformačného činidla.

Ak položíme:

$$\lim_{\dot{n}_{k\alpha} \rightarrow 0} (\dot{S}/\dot{n}_{k\alpha}) = \overline{S}_{k\alpha} - \overline{S}_{k\beta} \quad (29)$$

a tento výsledok dosadíme do rovnice (28), dostaneme:

$$\mu_{k\alpha} + \overline{\Phi}_{k\alpha} = \mu_{k\beta}, \quad (30)$$

kde $\mu_{k\alpha} = \overline{H}_{k\alpha} - T\overline{S}_{k\alpha}$ je chemický potenciál k -tej zložky konformačného činidla v polymére a $\mu_{k\beta}$ je chemický potenciál k -tej zložky konformačného činidla v parnej alebo kvapalnej fáze. Rovnica (30) vyjadruje termodynamickú podmienku chemomechanickej rovnováhy. Podľa nej, ak orientovaná vzorka polymérnej látky vo forme vlákna alebo filmu, vyznačujúca sa priestorovou sieťou vodíkových väzieb, je v styku s konformačným činidlom, za podmienok termodynamickej rovnováhy je chemomechanický potenciál každej zložky konformačného činidla rovnaký vo všetkých miestach vzorky ($\overline{\mu}_{k\alpha} = \text{const}$), ako to vyjadruje rovnica (30). Chemomechanický potenciál je súčtom chemického potenciálu konformačného činidla v polymére a potenciálu vonkajšieho heterogénneho silového poľa, ktorý je ekvivalentný parciálnej mólovej elastickej voľnej energii príslušnej zložky. Táto rovnica je len špeciálnym prípadom Erdősovej podmienky termodynamickej rovnováhy systému v špecifickom silovom poli.

Termodynamická podmienka chemomechanickej rovnováhy:

$$\mu_{k\alpha} - \mu_{k\beta} = -\overline{\Phi}_{k\alpha} \quad (30a)$$

úzko súvisí s podmienkou osmotického rovnováhy.* Z uvedeného dôvodu rovnicu (30a) možno takisto chápať ako podmienku elastickej osmotického rovnováhy.

Ďakujem prof. dr. V. Kellövi za pozorné prečítanie a za pripomienky k práci.

* Podmienkou osmotického rovnováhy je $\mu_i - \mu_{i0} = -\pi\overline{V}_i$, kde μ_i je chemický potenciál rozpúšťadla v roztoku a μ_{i0} je chemický potenciál čistého rozpúšťadla; π je osmotický tlak a \overline{V}_i je parciálny mólový objem rozpúšťadla v roztoku.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УСЛОВИЕ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Л. Валко

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Методом Тикоди, описывающим процессы, протекающие с постоянной скоростью, было выведено термодинамическое условие химико-механического равновесия для полимерного вещества в виде волокна или пленки при соприкосновении с жидкой или газообразной фазой конформационного реактива.

Решение основывается на том, что сложный механизм взаимодействия полимер—конформационный реактив, результатом которого являются механические эффекты, заменен внешним удельным силовым полем, потенциал которого зависит прежде всего от физико-химического характера соответствующих компонентов. Из условия химико-механического равновесия вытекает, что химико-механический потенциал каждого компонента конформационного реактива в образце имеет постоянное значение. Химико-механический потенциал является суммой химического потенциала конформационного реактива в полимере и потенциала внешнего гетерогенного силового поля, который эквивалентен парциальной молярной эластической свободной энергии соответствующего компонента.

Preložila T. Dillingrová

THERMODYNAMISCHE BEDINGUNG DES CHEMOMECHANISCHEN GLEICHGEWICHTES

L. Valko

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde die Bedingung des chemomechanischen Gleichgewichtes durch die Methode von Tykodi abgeleitet, u. zw. für eine polymere, faser- oder filmförmige Substanz in Berührung mit der Flüssigphase oder der Dampfphase des Konformationsreagens.

Die Lösung des Problems gründet sich auf die Ersetzung des komplizierten Mechanismus der Wechselwirkung Polymer—Konformationsreagens durch ein äußeres spezifisches Kräftefeld, dessen Potential vor allem vom physikalisch-chemischen Charakter der zugehörigen Komponenten abhängt. Aus der Bedingung des chemomechanischen Gleichgewichtes folgt, daß das chemomechanische Potential für jede Komponente des Konformationsreagens einen konstanten Wert beträgt. Das chemomechanische Potential stellt die Summe des chemischen Potentials des Konformationsreagens im Polymer und des Potentials des äußeren heterogenen Kräftefeldes dar. Das letztgenannte Potential ist der partiellen molaren „elastischen“ freien Energie der entsprechenden Komponente äquivalent.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Asakura D., Imai N., Oosawa F., *J. Polymer Sci.* **13**, 499 (1954).
2. Hill T., *J. Chem. Phys.* **20**, 1259 (1952).
3. Kuhn W., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **182**, 40 (1962).
4. Kishimoto A., Fujita H., *Kolloid-Z.* **150**, 24 (1957).
5. Fujita H., Kishimoto A., *J. Polymer Sci.* **28**, 547 (1958).
6. Kishimoto A., Fujita H., *J. Polymer Sci.* **28**, 569 (1958).
7. Kawasaki K., Sekita Y., Kanou K., *J. Colloid Sci.* **17**, 865 (1962).
8. Yamamura H., Kuramoto N., *J. Sci. Hiroshima Univ.* **21A**, 271 (1958).
9. Erdős E., *Chem. listy* **48**, 1287 (1954).
10. Tykodi R. J., *J. Chem. Phys.* **31**, 1506 (1959).
11. Gee G., *Trans Faraday Soc.* **42**, 585 (1946).
12. Kargin V. A., Kitajgorodskij A. I., Slonimskij G. L., *Kolloid. ž.* **19**, 131 (1957).
13. Volkenštejn M. V., *Konfiguracionnaja statistika polimernych cepej*, 400. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva—Leningrad 1959.
14. Mankaš K. E., Pakšver A. B., *Ž. fiz. chim.* **26**, 1200 (1953).
15. Landau L., Lifšic E., *Statističeskaja fizika*, 60. Moskva—Leningrad 1951.

Do redakcie došlo 23. 1. 1964
V revidovanej podobe 20. 9. 1964

Adresa autora:

*Inž. Ladislav Valko, CSc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo
2.*