

Tema 7. Macromoléculas y Coloides

INDICE

1. Introducción
 - Historia
 - Definiciones y características
2. Clasificación y tipos de polímeros
3. Distribución de tamaños moleculares. Masas moleculares promedio
4. Propiedades físicas de los polímeros
5. Termodinámica de polímeros en disolución.
 - Entropía de mezcla según la teoría de Flory-Huggins
 - Evaluación de ΔG
 - Comparación de la teoría con resultados experimentales
 - Solubilidad de polímeros. Equilibrios de fases
 - Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins
6. Introducción a los sistemas coloidales
7. Clasificación y características de los sistemas coloidales

Tema 7. Macromoléculas y Coloides

Bibliografía

Joan Bertrán Rusca, Javier Núñez Delgado (coords), “Química Física vol II”, Editorial Ariel, Barcelona, 2002.

Issa Katime, Carlos Cesteros, “Química Física Macromolecular. II. Disoluciones y estado sólido”, Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao.

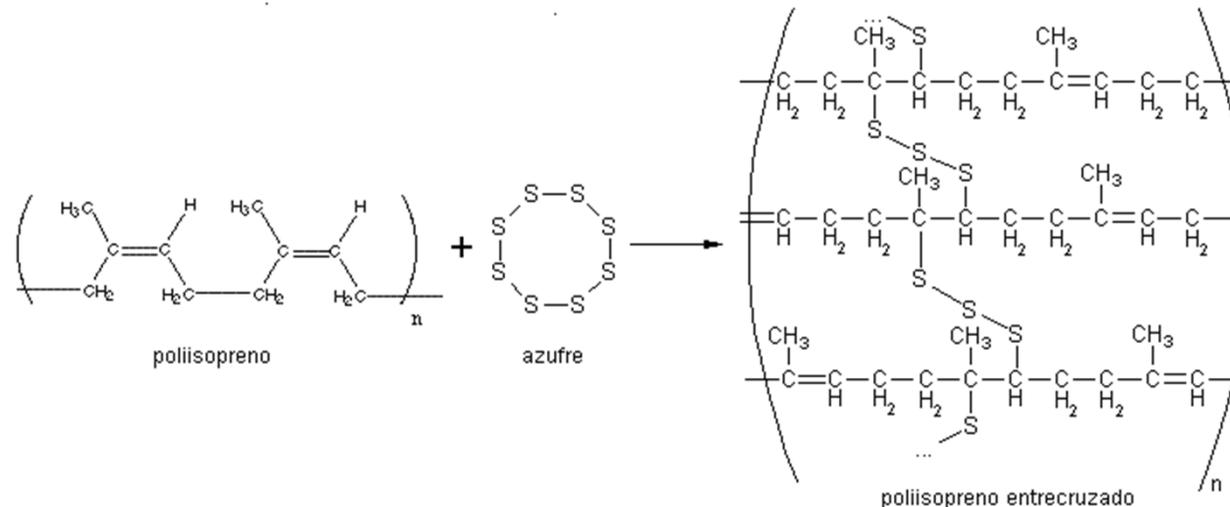
A Horta, “Macromoléculas”, UNED, Madrid, 1982.

1. Introducción

Macromoléculas: son moléculas de gran tamaño y peso molecular

Masas Moleculares $> 10^4$ hasta 10^{10}

1839 C. Goodyear: vulcanizado del caucho



1860 Hyatt: desarrolla el celuloide

1920 Staudinger: introduce la idea de que la macromolécula se forma por unión covalente de moléculas pequeñas o monómeros

Confirmado por la síntesis del nailon por **Carothers**

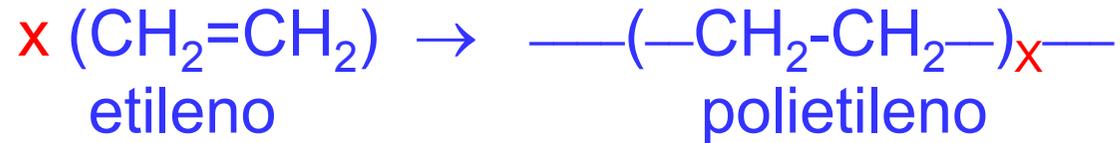
1937- Flory establece las bases teóricas de la ciencia de los polímeros

1. Introducción

Característica principales:



Unión de monómeros del mismo o varios tipos (**polí-meros**)



x es el **grado de polimerización**

El monómero tiene que disponer de dos o más lugares de enlaces para poder formar un polímero

- Monómero **bifuncional**: posee dos lugares de enlace y da lugar a polímeros lineales
- Monómero **polifuncional**: posee más de dos lugares de enlace y da lugar a polímeros entrecruzados o ramificados

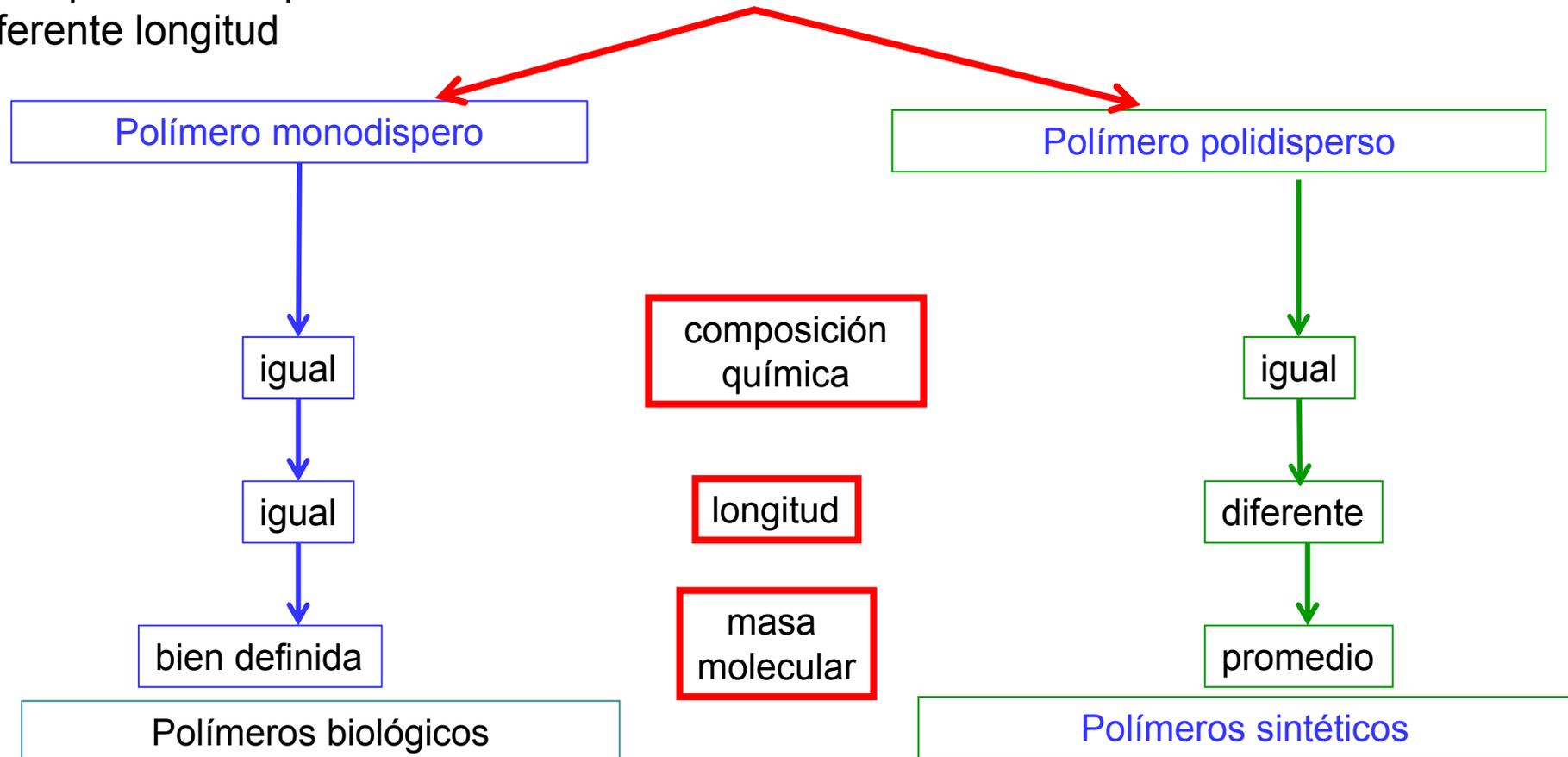
1. Introducción

Características principales:

➔ Las macromoléculas pueden ser **polidispersas**



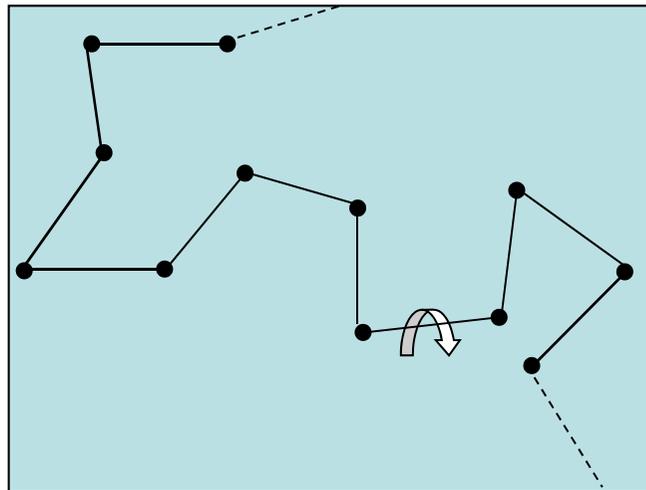
En el proceso de polimerización se obtiene normalmente una mezcla de cadenas de diferente longitud



1. Introducción

Característica principales:

- ➔ Las macromoléculas están formadas por una cadena covalente y poseen **flexibilidad** por la gran cantidad de posibles conformeros rotacionales

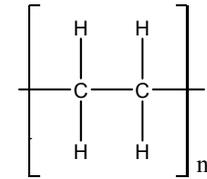


2. Clasificación

por la composición de sus monómeros

homopolímeros

-AAAAAAA-



copolímeros

aleatorios

-ABAABABBBAAA-

alternados

-ABABABABA-

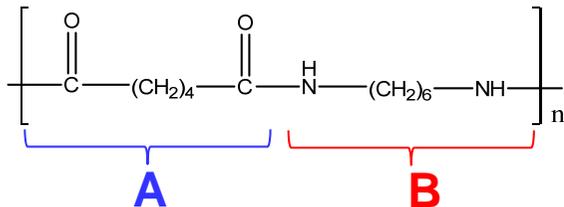
en bloque

-AAABBBAAABBB-

de injerto

-AAAAA-

|
BBBBBB-



terpolímeros

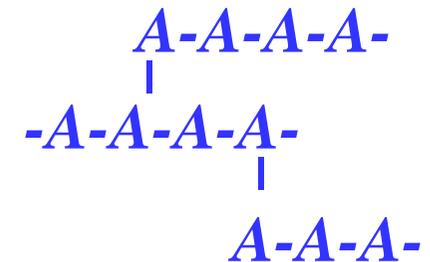
2. Clasificación

por la estructura de la cadena

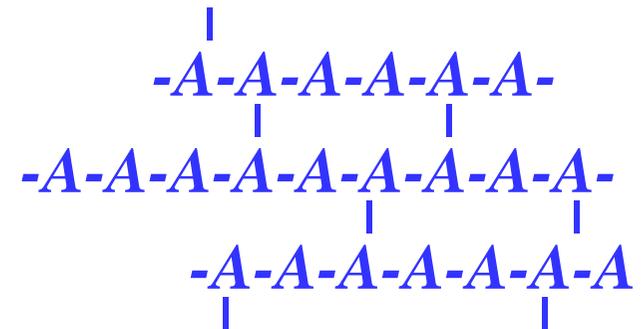
cadena lineales:



cadena ramificadas:



polímeros en red: 2D o 3D



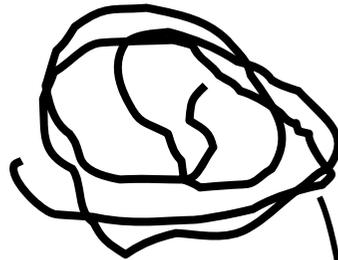
polímeros escalera:



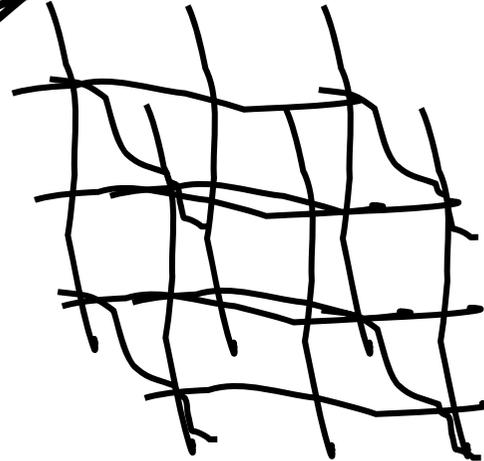
2. Clasificación

Por el comportamiento térmico y/o aplicación

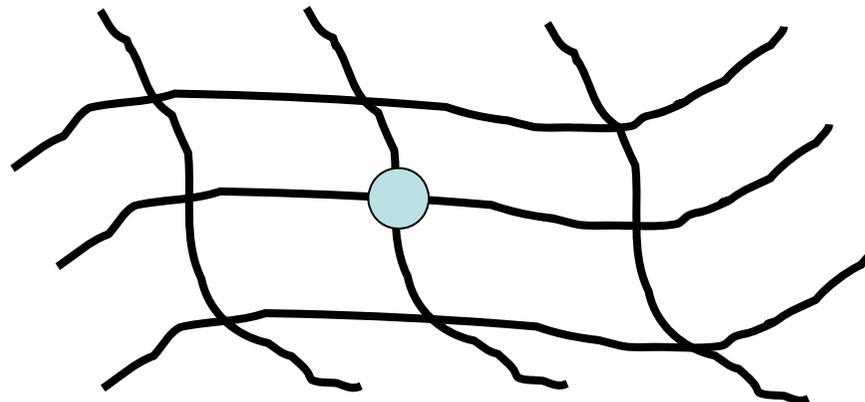
Termoplásticos



Termoestables



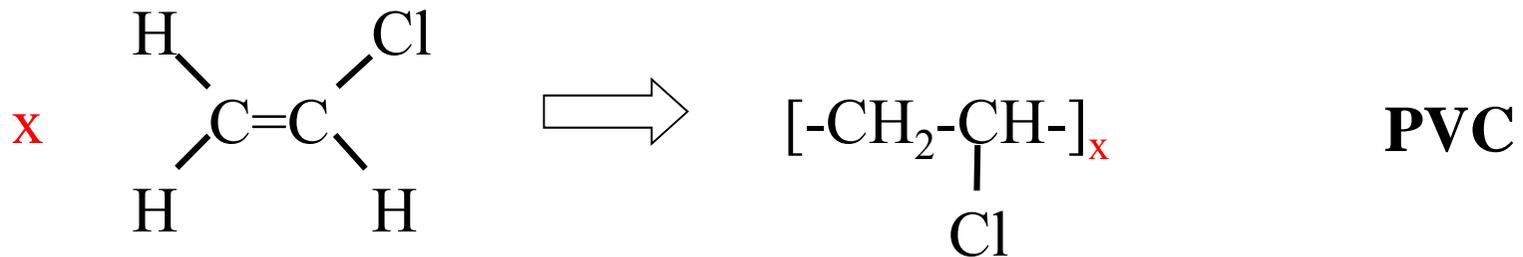
Elastómeros



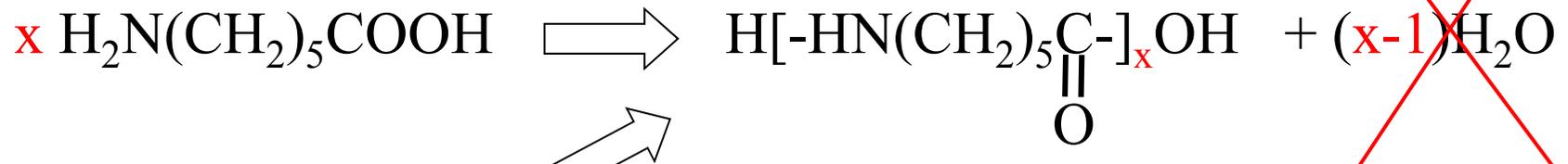
2. Clasificación

Por mecanismo de polimerización

Adición



Condensación



Apertura de anillo

3. Distribución de Pesos Moleculares

Supongamos que en la síntesis de un polímero se obtienen **N** cadenas de longitudes diferentes, siendo el peso total **W**

M_i masa molecular de cadenas de cada tipo **i**

N_i número de cadenas de cada tipo

W_i peso de cadenas de cada tipo

X_i grado de polimerización de las cadenas de cada tipo

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

Fracción en número

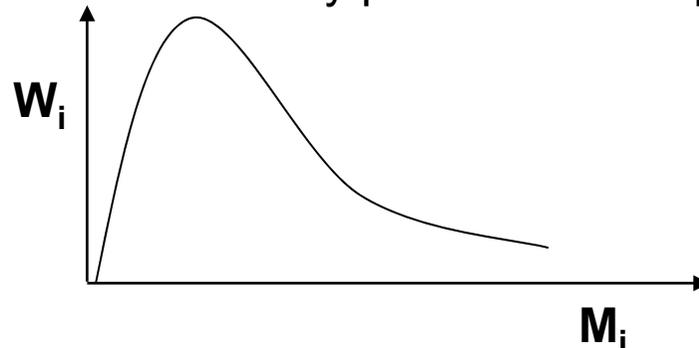
$$W_i = N_i \cdot M_i$$

$$w_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i}$$
 Fracción en peso

$$M_i = X_i \cdot M_0$$

masa molecular monómero

Las cadenas pueden separarse por cromatografía, ya que el tiempo de retención en la columna depende de su tamaño y por tanto de su peso molecular



La curva es propia de cada **método de síntesis** (mecanismo y condiciones)

3. Distribución de Pesos Moleculares

Para una distribución podemos definir diferentes masas moleculares promedio, que están ligadas cada una a diferentes técnicas experimentales

Promedio en número:
$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum \frac{N_i}{N} M_i = \sum n_i M_i$$

Promedio en peso:
$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i$$

Teniendo en cuenta la relación entre W_i y N_i :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum (N_i M_i) \cdot M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Promedio en número y promedio en peso son los momentos estadísticos primero y segundo de la distribución de pesos moleculares $\Rightarrow \bar{M}_n \leq \bar{M}_w$

3. Distribución de Pesos Moleculares

Promedio z:

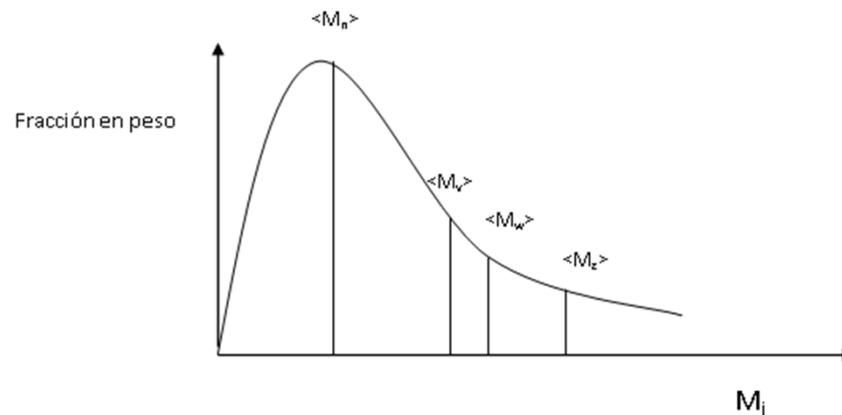
$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

Promedio viscoso:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \quad 0.5 \leq a \leq 0.8$$

Se cumplirá que:

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z$$



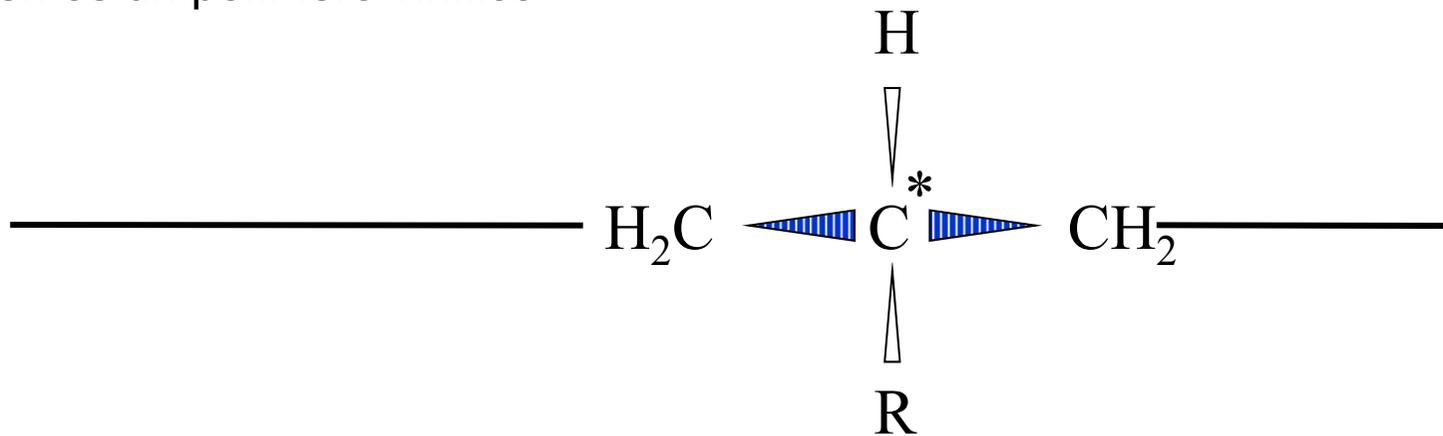
Indice polidispersidad

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1$$

4. Propiedades físicas de los polímeros

Configuración: ordenamiento espacial de los enlaces de la macromolécula

Consideremos un polímero vinílico



Si los enlaces C-R se distribuyen a lo largo de la cadena con un cierto patrón en su orientación se dice que el polímero presenta **tacticidad**

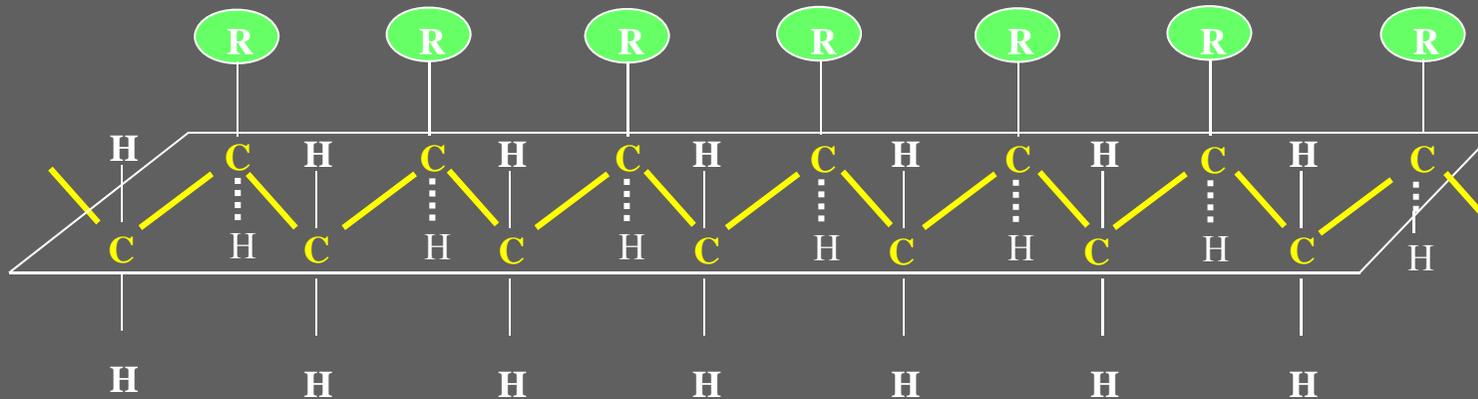
Si los enlaces C-R se distribuyen al azar respecto de la cadena se dice que es un polímero **atáctico**

4. Propiedades físicas de los polímeros

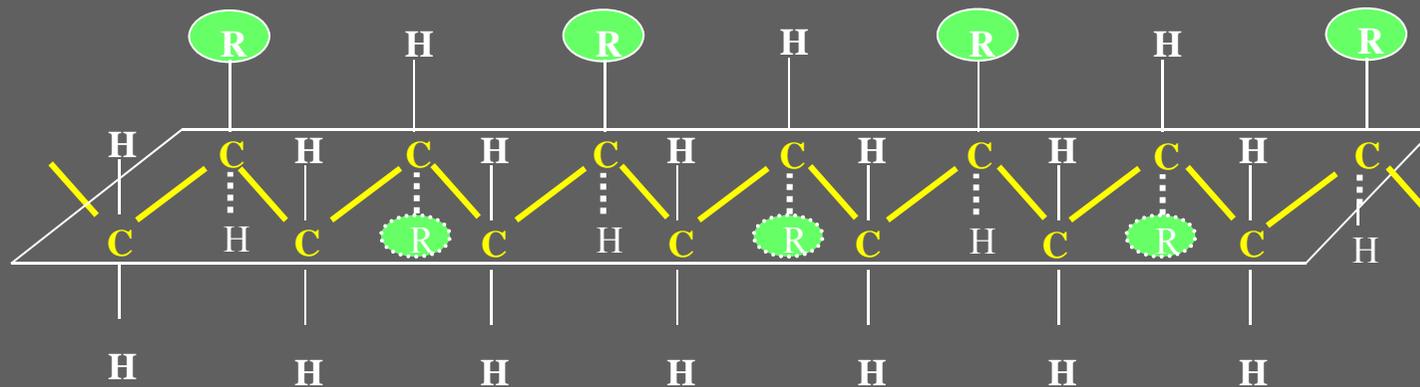
Cadenas con tacticidad

La estereorregularidad es condición para la cristalización

Cadena isotáctica

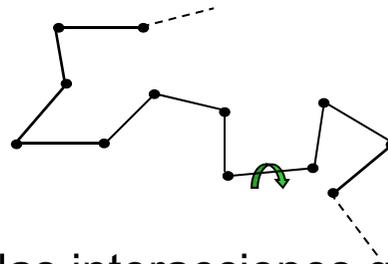


Cadena sindiotáctica



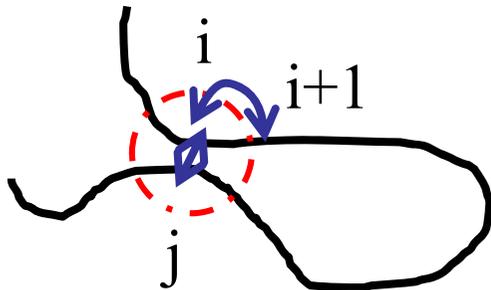
4. Propiedades físicas de los polímeros

Conformación: disposición espacial de la macromolécula modificable por la energía térmica



La conformación viene determinada por las interacciones que aparecen en la cadena polimérica:

- Interacciones de **corto alcance**: las que aparecen entre grupos cercanos en la *secuencia*
- Interacciones de **largo alcance**: las que aparecen entre grupos lejanos en la secuencia, pero que estarán cerca espacialmente.

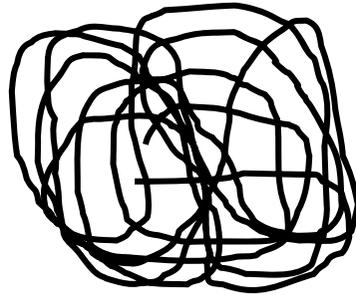


Las interacciones repulsivas dentro de la cadena dan lugar al llamado efecto de **volumen excluido**, que suele ser más importante en disolución

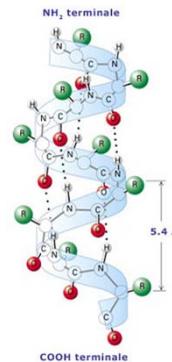
Se llama estado Θ al estado conformacional del polímero no perturbado, donde el efecto del volumen excluido se minimiza

4. Propiedades físicas de los polímeros

Si no hay interacciones fuertes y espacialmente dirigidas entre los eslabones de la cadena entonces habrá muchas conformaciones diferentes con energía similar. La conformación promedio se denomina **ovillo estadístico**

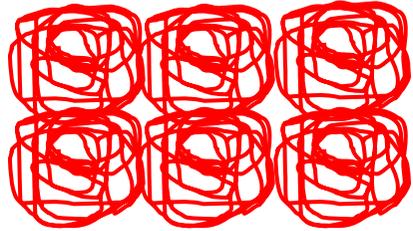


Si existen interacciones fuertes (enlaces de hidrógeno, interacciones carga-carga) entonces habrá una determinada conformación que predomina sobre las demás y se habla de **cadena rígida**



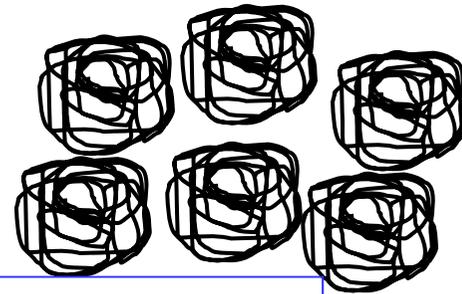
La existencia de una conformación predominante es condición para la cristalización

4. Propiedades físicas de los polímeros

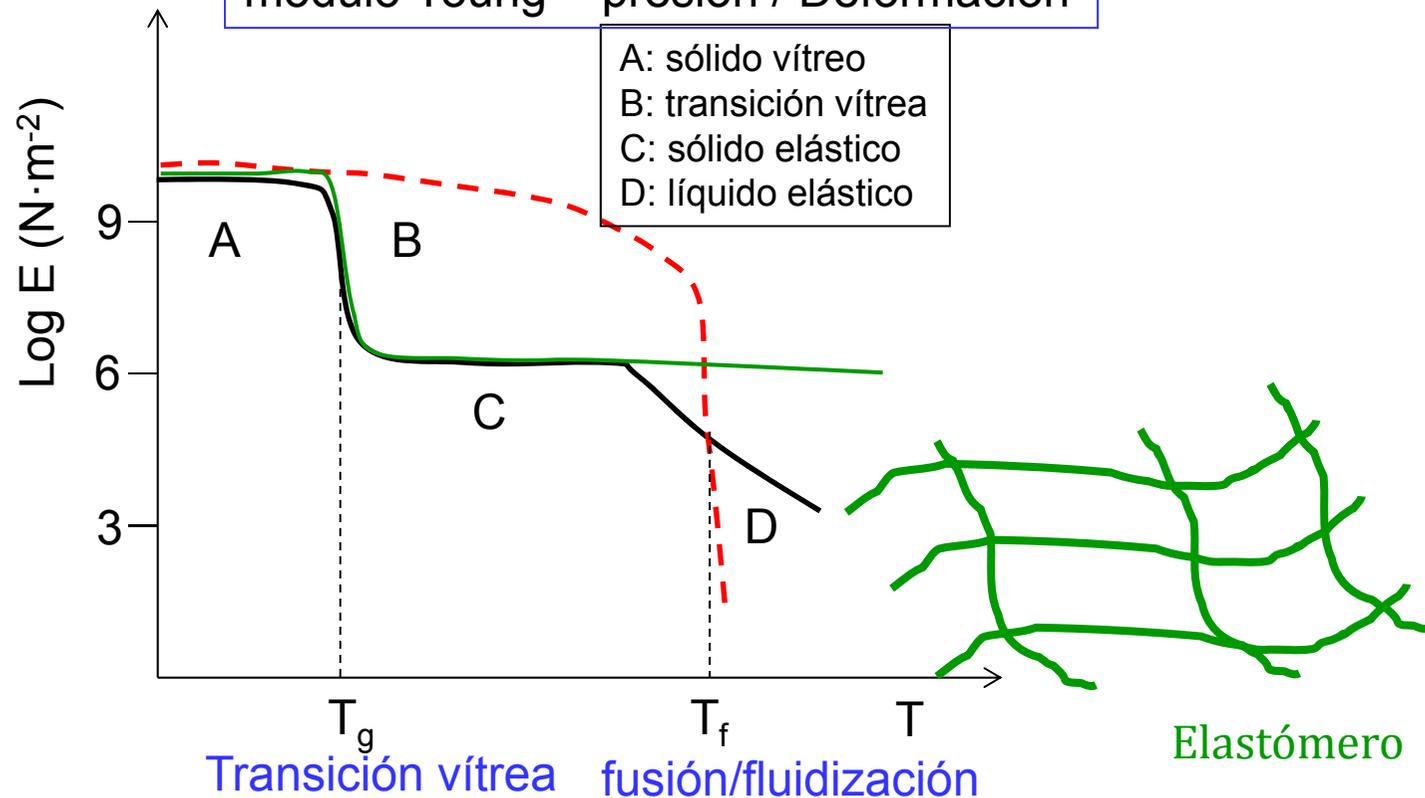


Polímero lineal cristalino

Polímero lineal amorfo



módulo Young = presión / Deformación



5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

$$\Delta H = \Delta V = 0$$

$$\Delta S = -\Delta G / T$$

*comportamiento
ideal*

$$\Delta S_{ideal} = -R [n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)]$$
$$\Delta G_M = RT [n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)]$$

disolución
de polímeros



$$V_1 \lll V_2$$

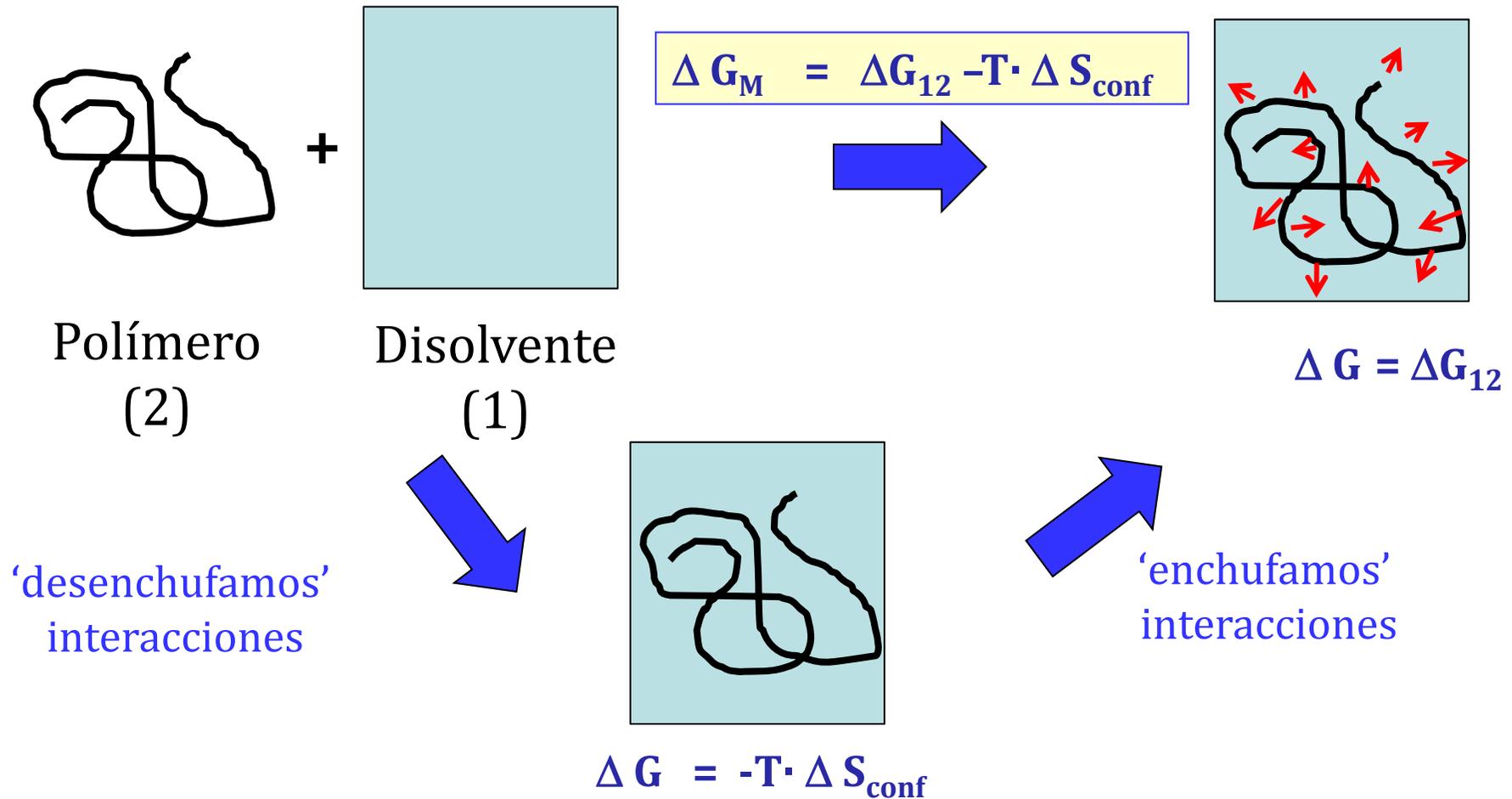


grandes desviaciones
respecto al
comportamiento
ideal

$$\Delta H \neq 0 ; \Delta S \ll \Delta S_{ideal}$$

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Teoría Flory-Huggins

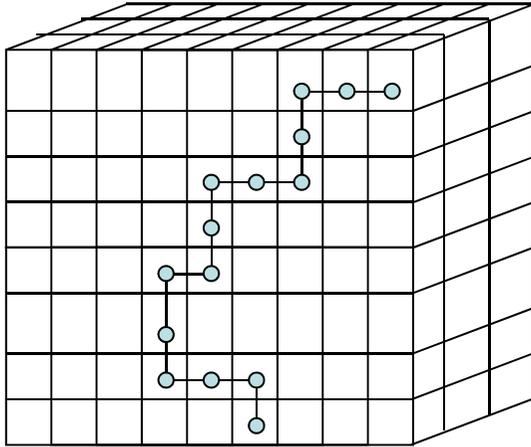


$$\Delta S_{conf} = S_{dis} - S_{comp. puros} = k \ln \Omega(1,2) - k \ln [\Omega(1)\Omega(2)]$$

Modelo Reticular

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Modelo reticular



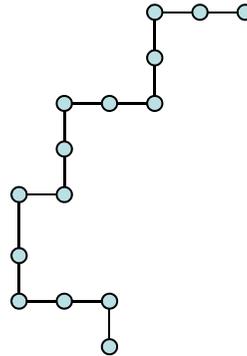
$N_0 = n^{\circ}$ total de celdillas

$N_1 = n^{\circ}$ moléculas disolvente

$N_2 = n^{\circ}$ moléculas soluto

z índice coordinación de la red

polímero



disolvente / soluto convencional



1 molécula de dte en 1 celdilla

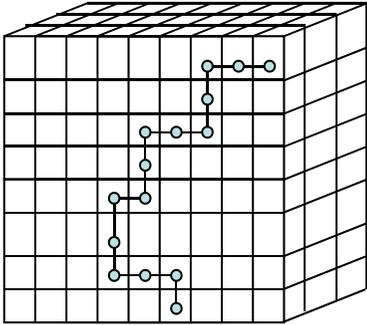
1 molécula de sto en r celdillas

$$r = \frac{V_{\text{molar pol}}}{V_{\text{molar disolv.}}}$$

$$N_0 = N_1 + rN_2$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln \Omega(1,2) - k \ln[\Omega(1)\Omega(2)]$$

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución



$\Omega(1,2) = n^\circ$ modos posibles de colocar N_2 cadenas poliméricas en el retículo, con la restricción de que cada una de ellas ocupe r celdillas concatenadas

Para la cadena polimérica $j+1$

Primer eslabón $N_0 - j \cdot r$

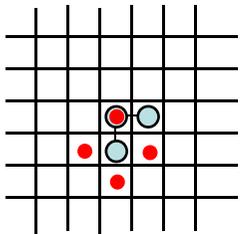
Segundo eslabón $z \cdot (1 - p_j) = z \cdot (1 - j \cdot r / N_0)$

Tercer eslabón $(z-1) \cdot (1 - p_j)$

Cuarto eslabón $(z-1) \cdot (1 - p_j)$

.....

Probabilidad de que la celdilla está ocupada



$$\omega_{j+1} = (N_0 - j \cdot r) \cdot z \cdot (z-1)^{r-2} (1-p_j)^{r-1}$$

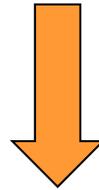
Para N_2 cadenas poliméricas

$$\Omega(1,2) = \frac{1}{N_2!} \prod_{j=1}^{N_2} \omega_j$$

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

$$\Delta S_{\text{conf}} = S_{\text{dis.}} - S_{\text{comp.puros}} = k \ln \Omega(1,2) - k \ln[\Omega(1) \cdot \Omega(2)]$$

Modelo reticular



$$\Omega(1,2) = \frac{1}{N_2!} \prod_{j=1}^{N_2} \omega_j$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k [N_1 \cdot \ln(N_1 / N_0) + N_2 \cdot \ln(r \cdot N_2 / N_0)]$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}$$

$$= \frac{N_1}{N_1 + \frac{V_2}{V_1} N_2} = \frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \phi_1$$



$$\frac{rN_2}{N_0} = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

$$= \frac{\frac{V_2}{V_1} N_2}{N_1 + \frac{V_2}{V_1} N_2} = \frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} = \phi_2$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k [N_1 \cdot \ln \phi_1 + N_2 \cdot \ln \phi_2]$$

¿r=1?

$$\Delta S_{\text{ideal}} = -R [n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)]$$



5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

$$\Delta G_{12} = \Delta W_{12} \cdot \text{número de contactos}$$

ΔW_{12} = Energía libre asociada al proceso de formación de un contacto P-D $\frac{1}{2} (1-1 + 2-2) \longrightarrow 1-2$

número de contactos:

Celdas ocupadas por polímero \times celdas contiguas \times fracción ocupada por dte. $N_2 r \cdot z \cdot \phi_1$

χ_1 = parámetro empírico de interacción P-D

$$\Delta G_{12} = \Delta W_{12} \cdot N_2 \cdot r \cdot z \cdot \phi_1$$

$$\chi_1 = z \cdot \Delta W_{12} / kT$$

$$\Delta G_{12} = \chi_1 \cdot kT \cdot N_2 \cdot r \cdot \phi_1$$



$$N_2 \cdot r \cdot \phi_1 = N_2 \cdot r \cdot N_1 / N_0 = N_1 \cdot \phi_2$$



- Adimensional
- Independiente de la composición
- Positivo

$$\Delta G_{12} = kT \cdot \chi_1 \cdot N_1 \cdot \phi_2$$

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

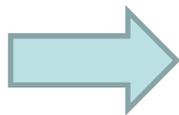
$$\Delta G_M = \Delta G_{12} - T \cdot \Delta S_{\text{conf}}$$

Expresión de Flory-Huggins para la energía libre de mezcla polímero-dte

$$\Delta G_M = k T \chi_1 N_1 \phi_2 + kT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

La comparación con datos experimentales se realiza a través del potencial químico del disolvente, que es fácilmente determinable si se trata de un compuesto volátil

$$\Delta \mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$



$$\Delta \mu_1 = RT \left(\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r_n} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right)$$

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

P (sólido) + D (líquido) → disolución

hinchamiento → gel embebido

separación de cadenas

polímero entrecruzado

STOP

“mal disolvente”

dos fases

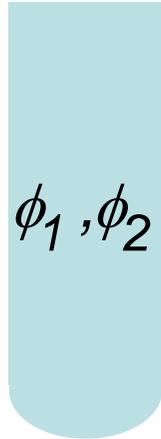
disolución

“buen disolvente”

una fase

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

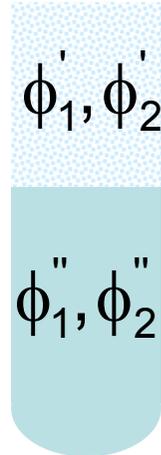
una fase



$$\Delta\mu_1$$

$$\Delta\mu_2$$

dos fases



$$\Delta\mu_1'$$

$$\Delta\mu_2'$$

$$\Delta\mu_1''$$

$$\Delta\mu_2''$$

Condición de Equilibrio

$$\Delta\mu_1'(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_1''(\phi_1'', \phi_2'')$$

$$\Delta\mu_2'(\phi_1', \phi_2') = \Delta\mu_2''(\phi_1'', \phi_2'')$$

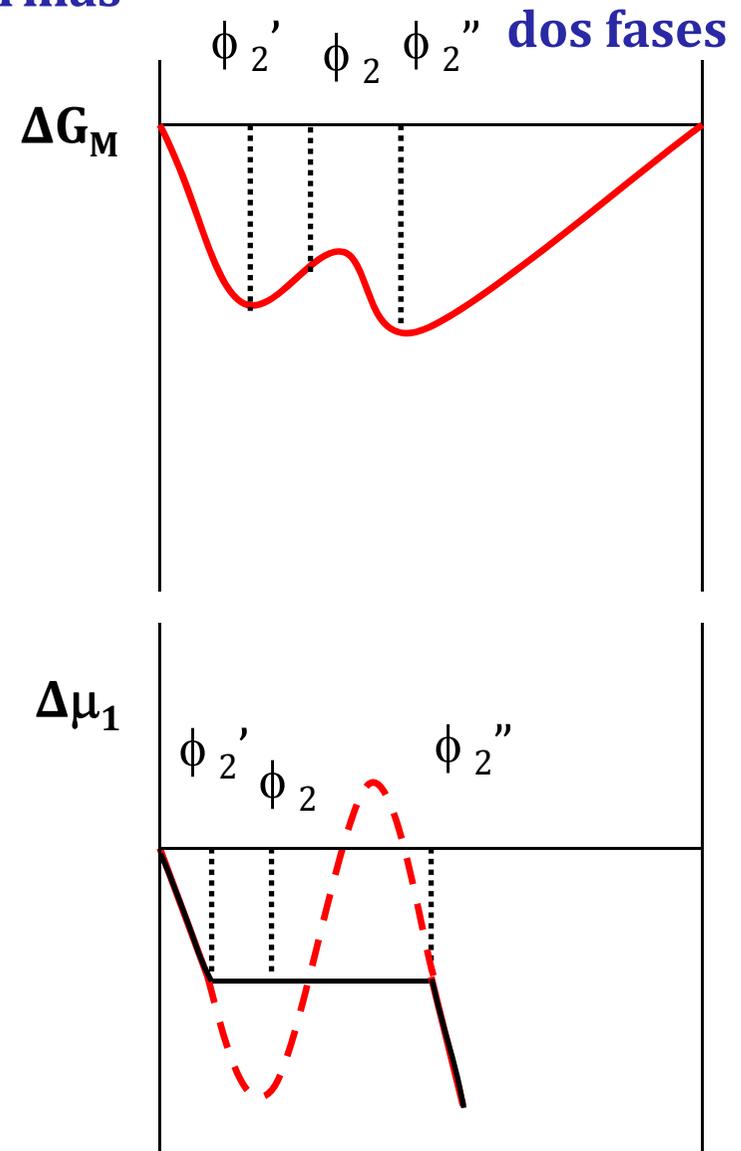
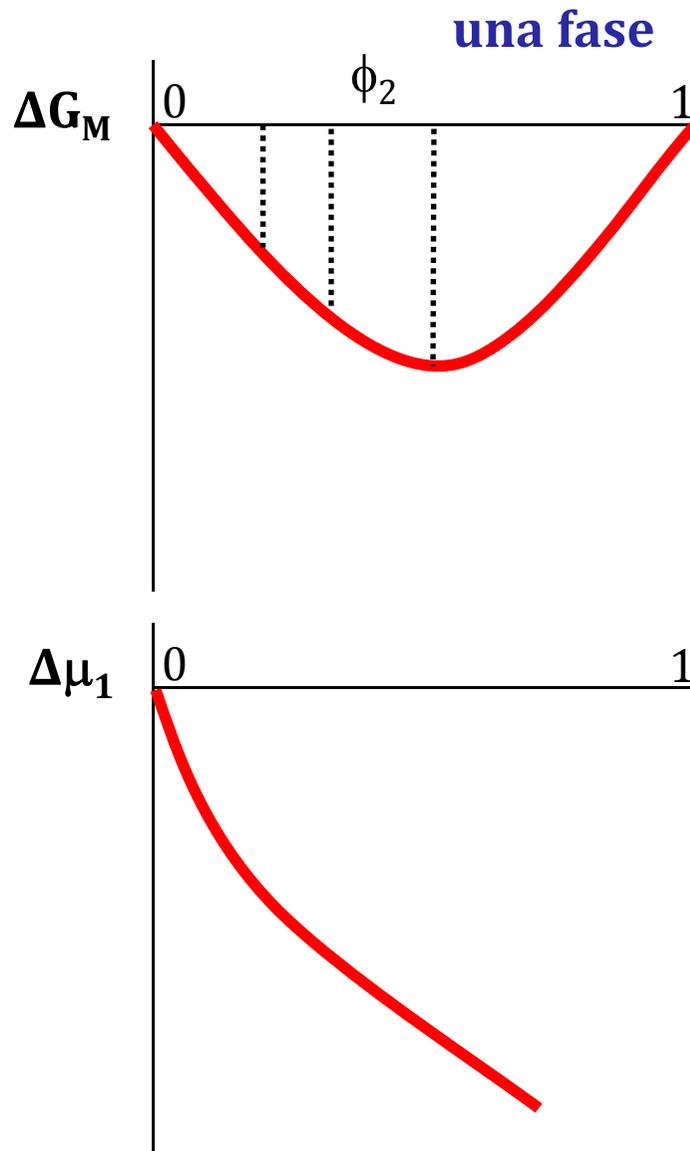
El Potencial Químico y la Energía Libre de Mezcla los analizamos a partir de las expresiones de FH

$$\Delta G_M = kT\chi_1N_1\phi_2 + kT(N_1\ln\phi_1 + N_2\ln\phi_2)$$

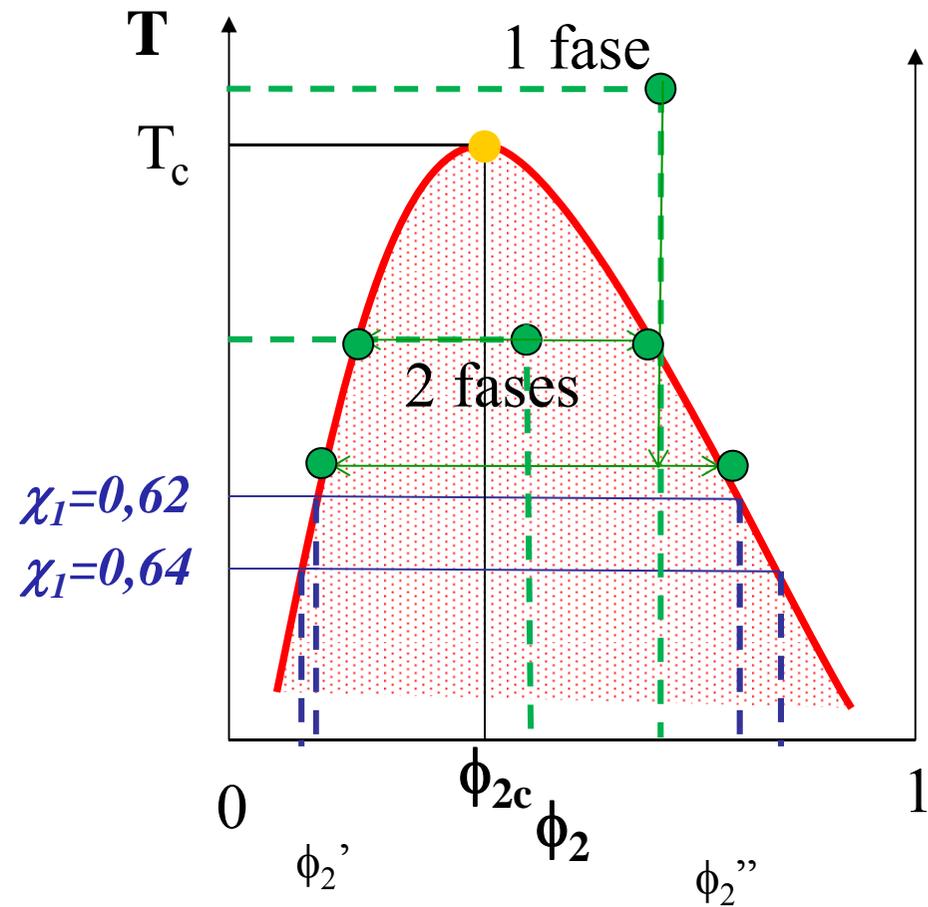
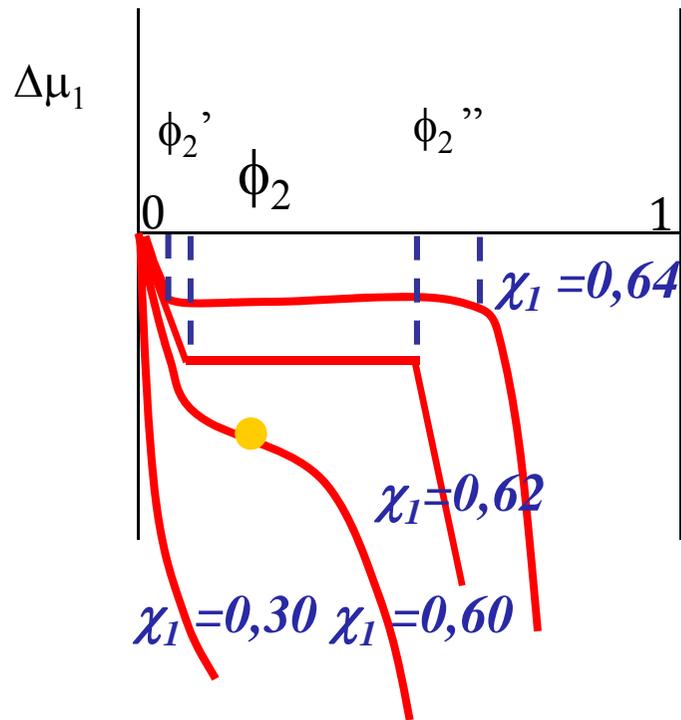
$$\Delta\mu_1 = RT \left(\ln\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r_n} \right) \phi_2 + \chi_1\phi_2^2 \right)$$

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Isotermas



5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

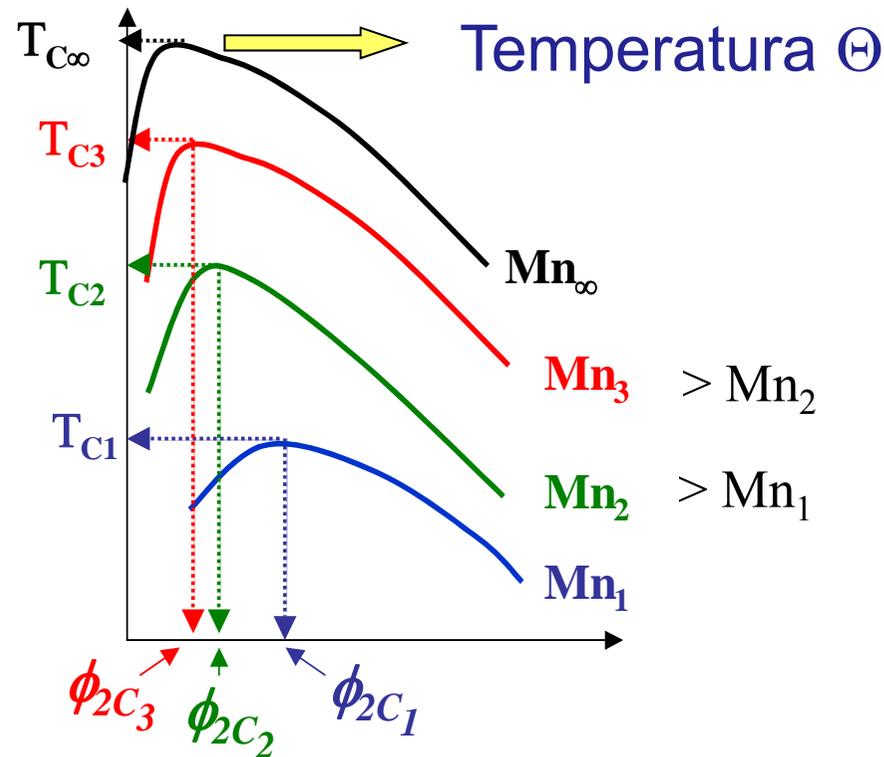


$$\chi_1 = z\Delta W_{12}/kT$$

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Punto Crítico

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \phi_2} &= 0 \\ \frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \phi_2^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \phi_{2c} &= \frac{1}{1 + \sqrt{r_n}} \\ \chi_{1c} &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r_n}} \right)^2 \end{aligned}$$



5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Temperatura Θ

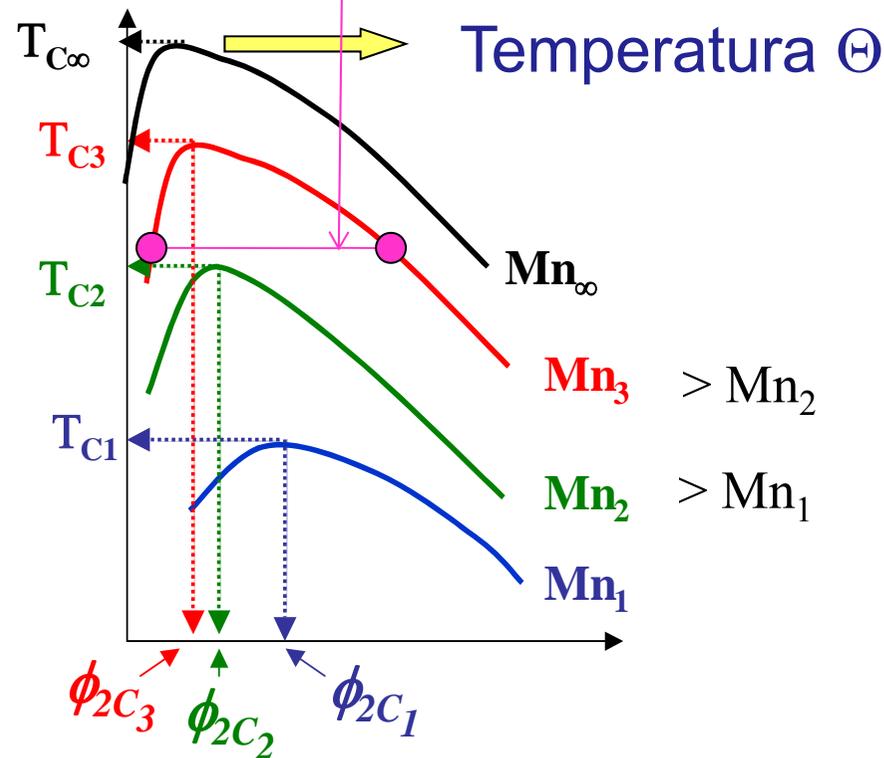
Polímero	Disolvente	Θ (° C)
Caucho natural	2-pentanona	21
Poliisobutileno	tolueno	-13
Poliisobutileno	benceno	24
Polietileno	1-dodecanol	137,3
Polioxietileno	metilisobutilcetona	50
Poliestireno (atáctico)	ciclohexano	34,8
Poliestireno (atáctico)	cicloexanol	83,5
PMMA (atáctico)	acetato de butilo	-20
PMMA (atáctico)	trans-decalina	23,5
PMMA (atáctico)	n-propanol	84,4
PMMA (sindiotáctico)	n-propanol	85,2
Polidimetilsiloxano	n-hexano	-173,2
Polidimetilsiloxano	butanona	19,8
Polidimetilsiloxano	bromobenceno	78,3
Amilopectina	agua	25

5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Punto Crítico

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{r_n}}$$

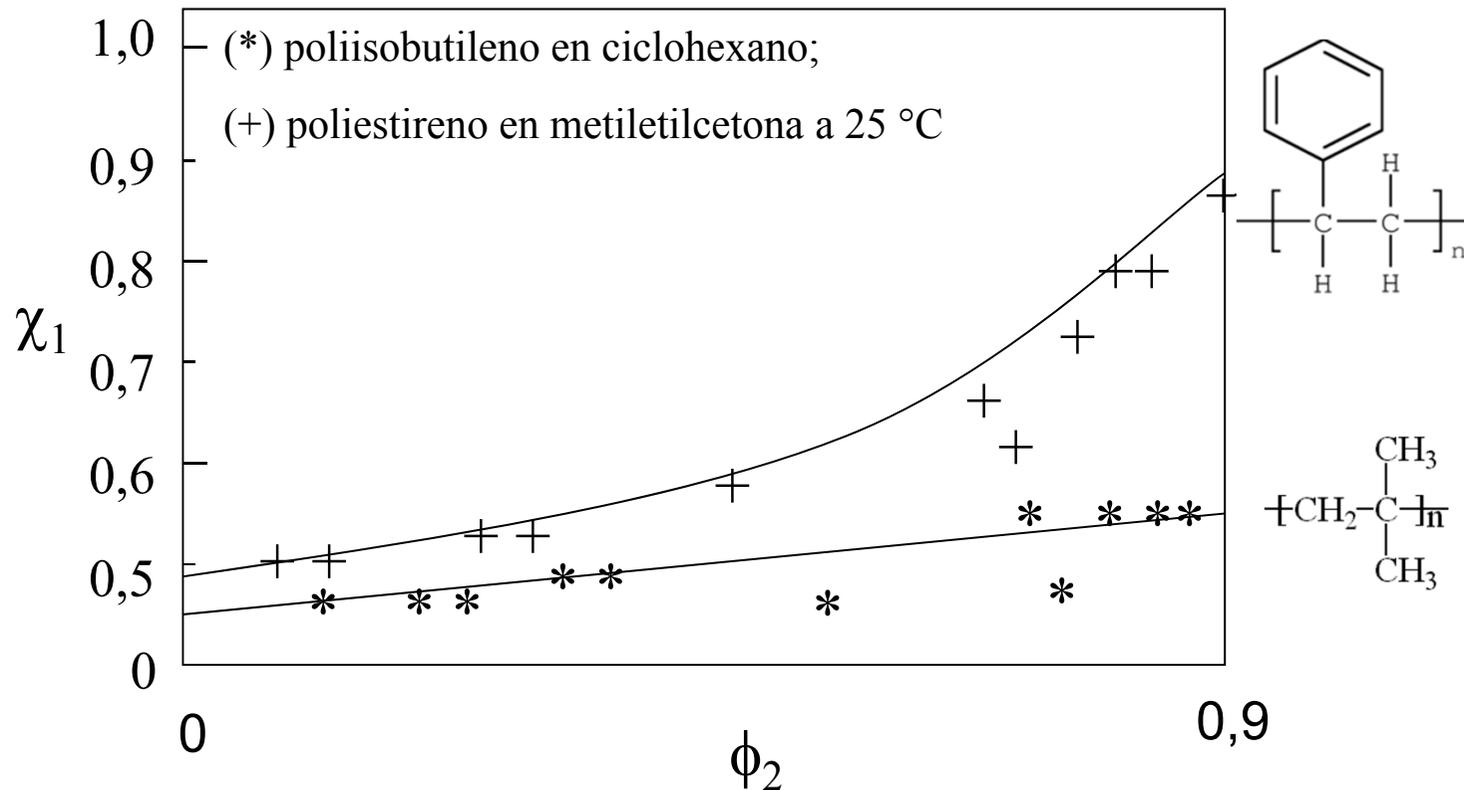
$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r_n}} \right)^2$$



5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Limitaciones de la teoría F-H

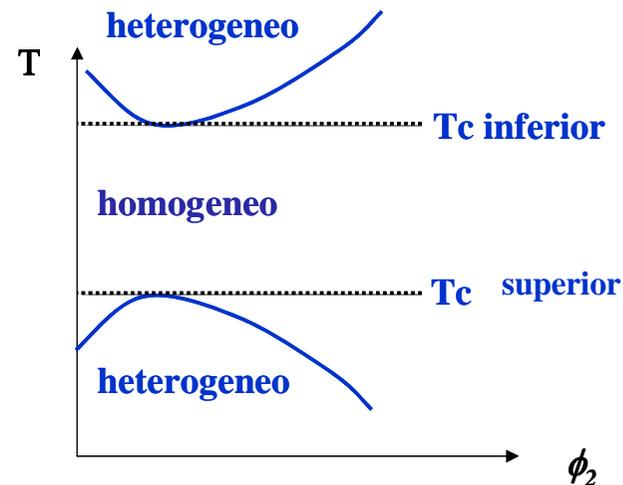
- el parámetro de interacción depende de la concentración de polímero, especialmente si hay interacciones polares



5. Termodinámica de los Polímeros en disolución

Limitaciones de la teoría F-H

- el parámetro de interacción depende de la concentración de polímero, especialmente si hay interacciones polares
- La teoría de Flory-Huggins no es válida para disoluciones muy diluidas donde la densidad de eslabones no es uniforme y falla el cálculo de ΔS_{conf}
- La teoría de Flory-Huggins supone que las disoluciones son endotérmicas ($\chi_1 > 0$) pero hay casos de disoluciones exotérmicas
- La teoría de Flory-Huggins no tiene en cuenta la existencia de sistemas con temperatura crítica inferior



6. Coloides

propiedad		Disoluciones	Coloides	Dispersiones
tamaño		$\leq 10 \text{ \AA}$	$\geq 10 \text{ \AA}$ $\leq 10^3 \text{ \AA}$	$\geq 10^3 \text{ \AA}$
visibles al microscopio	convencional	No	No	Si
	electrónico	No	Si	Si
atraviesan	ultrafiltros	Si	Si	No
	membranas	Si	No	No
Difusión		rápida	lenta	nula
<i>Efecto Tyndall</i> (dispersión de la luz)		No	Si	Si

6. Coloides



Coloides

(1)

(2)



líquida



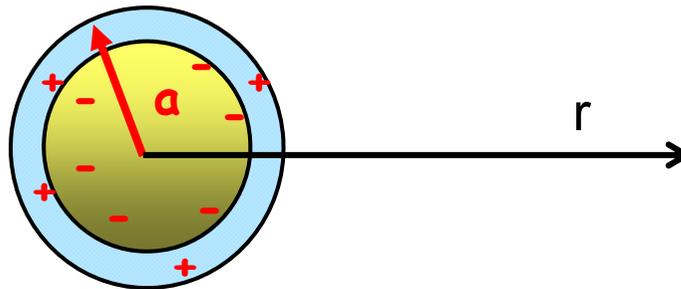
Fase dispersa

		Fase dispersa		
		Gas	Líquidos	Sólidos
Fase dispersa	Gas	No se dan ya que los gases son soluble entre sí	Aerosol líquido (niebla)	Aerosol sólido (humo, polvo en suspensión)
	Líquidos	Espumas (espuma de jabón)	Emulsiones (leche, mayonesa, cremas cosméticas)	Soles (pinturas, tinta china)
	Sólidos	Espumas sólidas (piedra pómez)	Geles (gelatina, queso)	Soles sólidos (cristal de rubí)



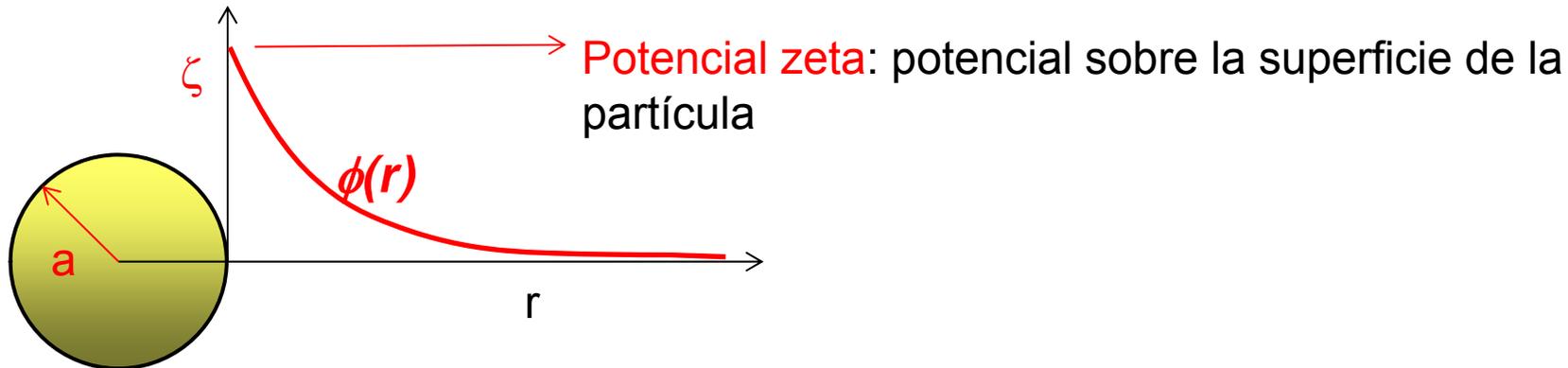
7. Doble Capa y Coloides

Las propiedades coloidales, tales como la **movilidad** bajo la acción de un campo eléctrico o la **estabilidad** de la dispersión dependende las características de la doble capa eléctrica formada cuando la partícula coloidal está inmersa en una disolución electrolítica



Podemos usar el modelo de doble capa difusa, pero en vez de suponer que el electrodo es plano y que el potencial cambia con una coordenada cartesiana (x), supondremos una partícula coloidal esférica y que el potencial cambia con la distancia (r)

7. Doble Capa y Coloides



La ecuación de **Poisson-Boltzmann** en coordenadas esféricas, suponiendo que el potencial sólo cambia con la distancia es:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi(r)}{RT}\right)$$

La solución bajo la aproximación de campo débil es:

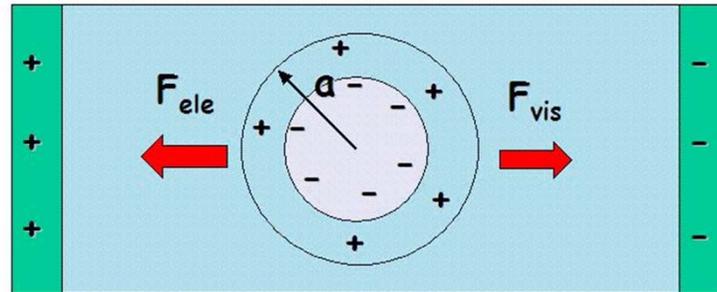
$$\phi(r) = \zeta \left(\frac{a}{r} \right) \exp\left(-\frac{a-r}{x_D}\right)$$

La carga sobre la superficie de la partícula coloidal, usando el **teorema de Gauss** será:

$$\sigma = -\varepsilon \left(\frac{d\phi(r)}{dr} \right)_{r=a} = \frac{\varepsilon \zeta}{a} \left(1 + \frac{a}{x_D} \right)$$

7. Doble Capa y Coloides

Electroforesis: movilidad de partícula coloidales bajo la acción de un campo eléctrico (E)



$$F_{el} = qE = (A\sigma)E = 4\pi a^2 \frac{\varepsilon\zeta}{a} \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) E$$

$$F_v = 6\pi a \eta v \quad \text{Ley de Stokes}$$

En el estado estacionario

$$F_{el} = F_v$$

$$4\pi a \varepsilon\zeta \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) E = 6\pi a \eta v$$

La movilidad electroforética será:

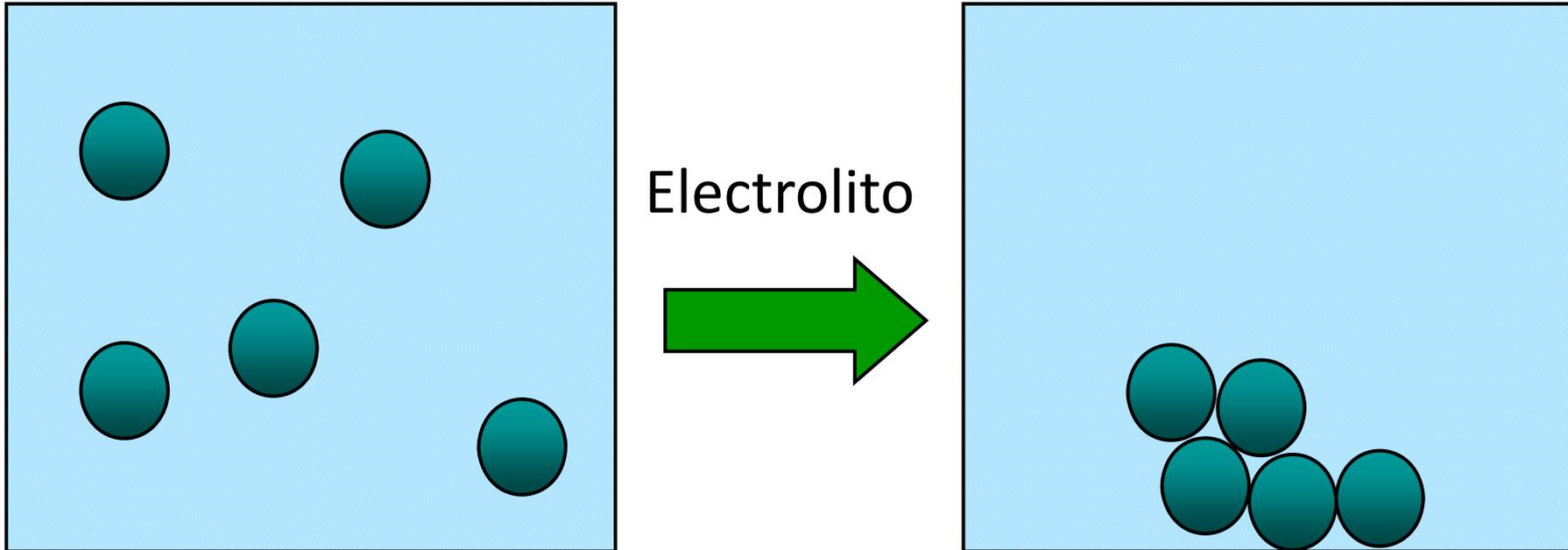
$$u = \frac{v}{E} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}$$

Partículas pequeñas y disoluciones diluidas a $\ll x_D$:

$$u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}$$

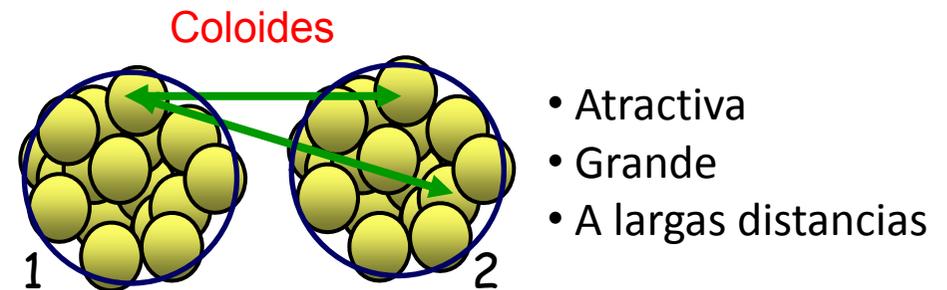
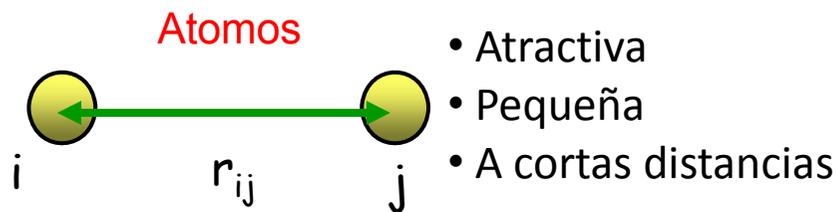
7. Doble Capa y Coloides

Estabilidad dispersión coloidal

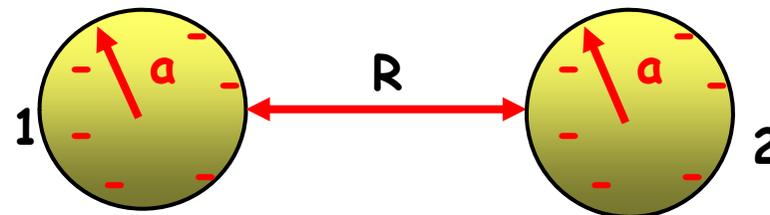


7. Doble Capa y Coloides

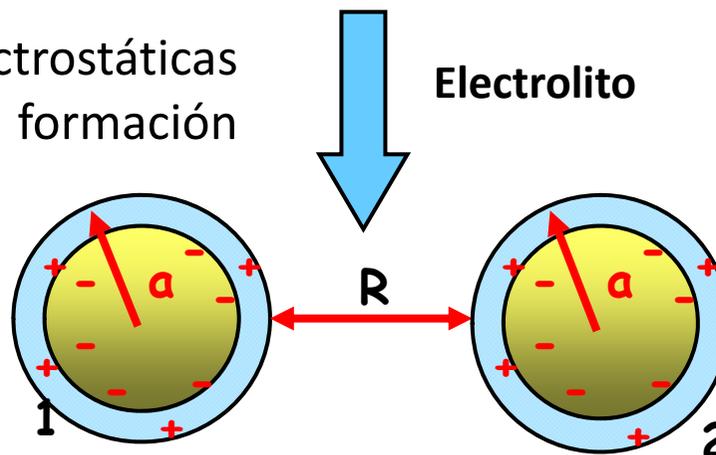
Interacciones vdW son grandes y atractivas entre partículas coloidales, lo que favorece el proceso de coagulación.



Las interacciones electrostáticas son repulsivas y mantienen la separación entre partículas.

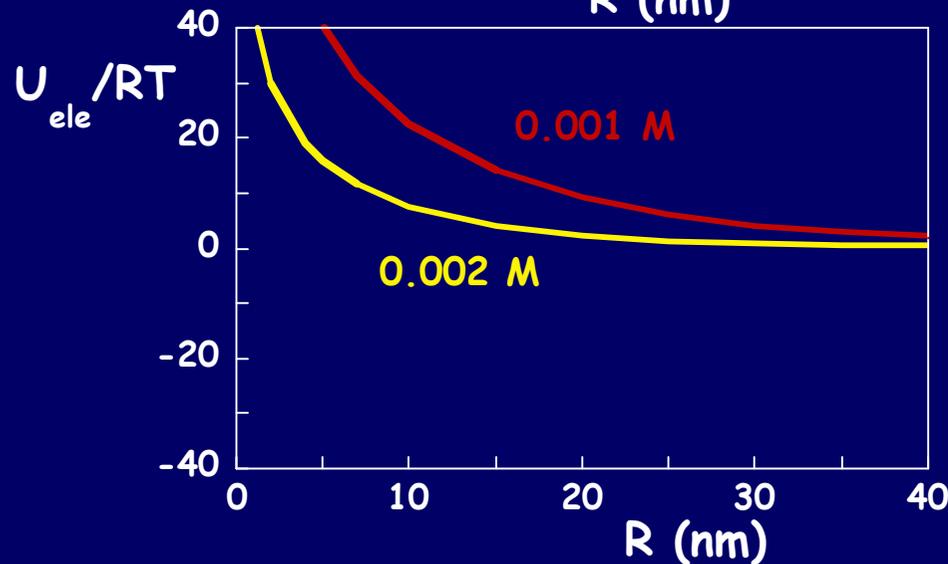
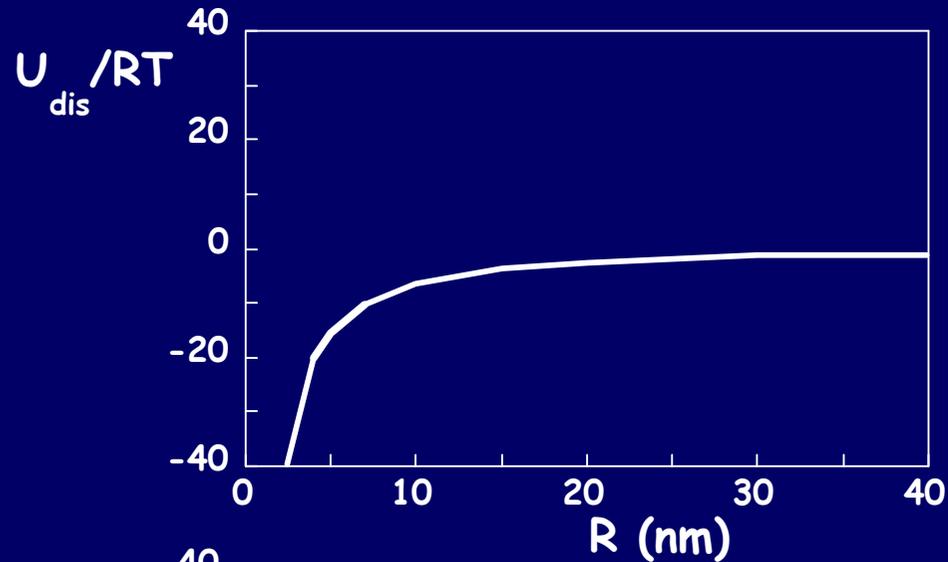


Las interacciones electrostáticas vienen moduladas por la formación de la doble capa



7. Doble Capa y Coloides

Estabilidad de coloides



$$U = U_{dis} + U_{ele}$$

