

Problemas de Polímeros

Química Física Avanzada

Iñaki Tuñón 2010/2011

POL1.-Un polímero monodisperso de masa molecular $300.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ está contaminado en un 1% en peso con una impureza de peso molecular $1.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcular $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$

Con los datos que nos dan podemos calcular directamente el promedio en peso:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i = 0.01 \cdot 1000 + 0.99 \cdot 300000 = 297010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

El promedio en número puede obtenerse a partir de las fracciones en peso w_i ya que el número de cadenas de longitud i pueden obtenerse como el peso de dichas cadenas dividido por su peso molecular:

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{W}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{W} \sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \end{aligned}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0.01}{1000} + \frac{0.99}{300000}} = 75188 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Por último el promedio z también puede obtenerse a partir de las fracciones en peso:

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

Sustituyendo los datos:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{0.01 \cdot (1000)^2 + 0.99 \cdot (300000)^2}{0.01 \cdot 1000 + 0.99 \cdot 300000} = 299990 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

POL2.- Una suspensión contiene “números” iguales de partículas con masas moleculares de 10.000 y 20.000 g·mol⁻¹. Otra suspensión contiene “masas” iguales de partículas con las masas moleculares anteriores. Calcular en ambos casos \bar{M}_n, \bar{M}_w

a) Números iguales ($x_i=0.5$)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i = 0.5 \cdot 10^4 + 0.5 \cdot 2 \cdot 10^4 = 15000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum (N_i M_i) \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum x_i M_i^2}{\sum x_i M_i} = \\ &= \frac{0.5 \cdot (10^4)^2 + 0.5 \cdot (2 \cdot 10^4)^2}{0.5 \cdot (10^4) + 0.5 \cdot (2 \cdot 10^4)} = 1.67 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) Pesos iguales ($w_i=0.5$)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i = 0.5 \cdot 10^4 + 0.5 \cdot 2 \cdot 10^4 = 15000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0.5}{10^4} + \frac{0.5}{2 \cdot 10^4}} = 13300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

POL3.- Calcular la polidispersidad definida por (\bar{M}_w / \bar{M}_n) que resulta de mezclar tres poliestirenos con las siguientes características:

- 1 mol de poliestireno A con grado de polimerización $1,0 \times 10^3$.
- 5 moles de poliestireno B con grado de polimerización $2,0 \times 10^3$.
- 1 mol de poliestireno C con grado de polimerización $1,0 \times 10^4$.

Necesitamos calcular las masas promedio en número y en peso. Con los datos podemos calcular directamente la primera. En un homopolímero la masa molecular es igual al grado de polimerización por la masa molecular del monómero:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i X_i M_0}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i X_i}{\sum N_i} M_0$$

Donde X_i es el grado de polimerización y M_0 la masa molecular del monómero

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i X_i}{\sum N_i} M_0 = \frac{1 \cdot 10^3 + 5 \cdot 2 \cdot 10^3 + 1 \cdot 10^4}{1 + 5 + 1} M_0 = 3 \cdot 10^3 M_0$$

La masa molecular promedio en peso también puede expresarse a partir del grado de polimerización:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i (X_i M_0)^2}{\sum N_i X_i M_0} = \frac{\sum N_i X_i^2}{\sum N_i X_i} M_0$$

Con los datos que tenemos:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i X_i^2}{\sum N_i X_i} M_0 = \frac{1 \cdot (10^3)^2 + 5 \cdot (2 \cdot 10^3)^2 + 1 \cdot (10^4)^2}{1 \cdot (10^3) + 5 \cdot (2 \cdot 10^3) + 1 \cdot (10^4)} M_0 = 5.76 \cdot 10^3 M_0$$

Y el índice de polidispersidad será:

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{5.76 \cdot 10^3 M_0}{3 \cdot 10^3 M_0} = 1.92$$

POL4.- Se mezclan las cantidades que se indican en la tabla de los polímeros A y B con las características que también se indican en la tabla. Calcular la masa molecular de la mezcla promedio en peso y promedio en número, sabiendo que la masa molecular del monómero es 100 g mol^{-1} .

Muestra	\bar{X}_n	\bar{X}_w	gramos
A	2.000	5.000	1,0
B	6.000	10.000	2,0

La masa molecular promedio en peso se puede obtener a partir del grado de polimerización promedio en peso:

$$\bar{M}_w = M_0 \cdot \bar{X}_w$$

El grado de polimerización promedio en peso se obtendrá a partir de las fracciones en peso de cada polímero y su grado de polimerización promedio en peso $\bar{X}_{w,i}$

$$\bar{X}_w = \frac{\sum W_i \bar{X}_{w,i}}{\sum W_i} = \frac{1 \cdot 5000 + 2 \cdot 10000}{1 + 2} = 8333.33$$

Quedando:

$$\bar{M}_w = M_0 \cdot \bar{X}_w = 10^2 \cdot 8333.33 = 8.33 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masa molecular promedio en número también se puede obtener a partir del grado de polimerización promedio en número:

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \bar{X}_n$$

En este caso, para calcular el grado de polimerización promedio en número hay que relacionar el número de cadenas de cada polímero N_i con el peso:

$$\begin{aligned} \bar{X}_w &= \frac{\sum N_i \bar{X}_{n,i}}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{\bar{M}_{n,i}} \bar{X}_{n,i}}{\sum \frac{W_i}{\bar{M}_{n,i}}} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_0 \bar{X}_{n,i}} \bar{X}_{n,i}}{\sum \frac{W_i}{M_0 \bar{X}_{n,i}}} = \\ &= \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{\bar{X}_{n,i}}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{\bar{X}_{n,i}}} = \frac{1}{\frac{1}{3 \cdot 2000} + \frac{2}{3 \cdot 6000}} = 3600 \end{aligned}$$

Quedando:

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \bar{X}_n = 3.6 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

POL5.- Calcula la diferencia entre la entropía de mezcla configuracional de una disolución polimérica y la entropía de mezcla de una disolución ideal. ¿En qué caso se anula la diferencia?

En una disolución de polímero la entropía de mezcla configuracional es:

$$\Delta S_{conf} = -R[n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2]$$

Donde las fracciones volumétricas de disolvente (1) y soluto (2) son:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + rn_2} \quad \phi_2 = \frac{rn_2}{n_1 + rn_2}$$

En una disolución ideal la entropía de mezcla es:

$$\Delta S_{id} = -R[n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2]$$

Donde las fracciones molares de disolvente (1) y soluto (2) son:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

La diferencia entre ambas entropías es:

$$\begin{aligned}\Delta\Delta S &= \Delta S_{conf} - \Delta S_{id} = -R[n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2] + R[n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2] = \\ &= -R[n_1 \cdot (\ln \phi_1 - \ln x_1) + n_2 \cdot (\ln \phi_2 - \ln x_2)] = -R\left[n_1 \cdot \ln \frac{\phi_1}{x_1} + n_2 \cdot \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right]\end{aligned}$$

El cociente entre las fracciones volumétricas y molares es:

$$\frac{\phi_1}{x_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1 + rn_2} \qquad \frac{\phi_2}{x_2} = \frac{rn_1 + rn_2}{n_1 + rn_2}$$

En el caso en que $r=1$, dichos cocientes son la unidad. El logaritmo de la unidad es cero y por lo tanto sería cero la diferencia entre ambas entropías. Cuando el soluto y el disolvente son del mismo tamaño ($r=1$) la entropía de mezcla configuracional es igual a la entropía de mezcla ideal.

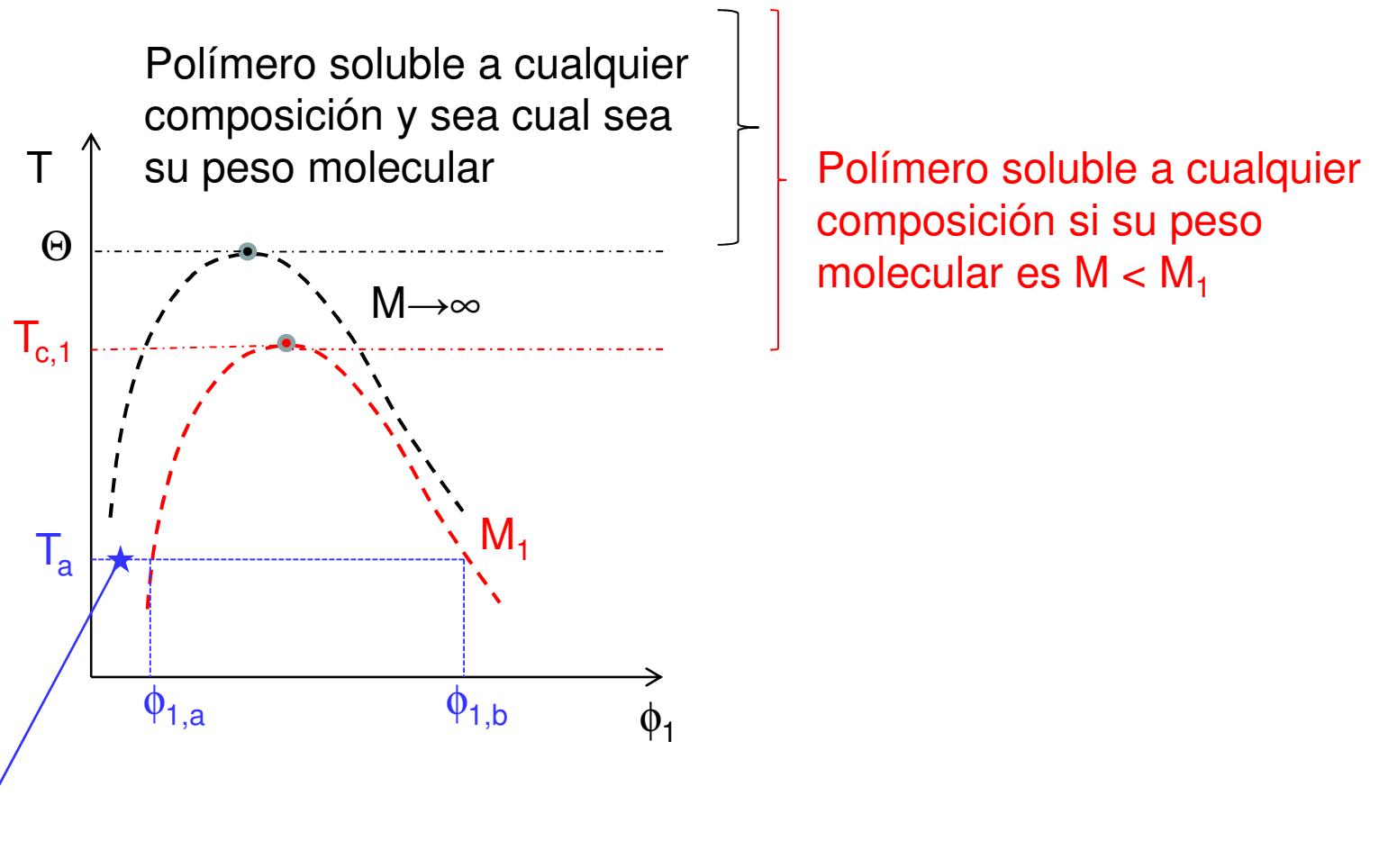
POL6.- ¿Es posible que una muestra de poliisobuteno sea totalmente soluble en benceno a 20°C si la temperatura Θ para el sistema poliisobuteno-benceno es de 23°C?

La temperatura Θ nos da la temperatura crítica del par disolvente-polímero de masa molecular infinita. Cualquier muestra de polímero de tamaño finito tendrá una temperatura crítica inferior a la temperatura Θ .

La temperatura crítica nos da el valor por encima del cual la el polímero siempre está disuelto en ese disolvente, sea cual sea la composición de la mezcla.

La respuesta a la pregunta es que sí que podemos tener una muestra totalmente soluble a una temperatura de 20°, inferior a 23° C que es la temperatura Θ , siempre que la temperatura crítica de dicha muestra, que dependerá de la longitud de las cadenas, sea igual o inferior a 20° C.

Además, hay que recordar que también sería posible tener mezclas de polímero-disolvente solubles a temperaturas inferiores a la crítica, pero en ese caso dependería de la composición. Para algunas composiciones tendríamos dos fases y para otras una sola fase



El polímero de peso molecular M_1 es soluble a la temperatura $T_a < T_{c,1}$ si la composición de la mezcla es $\phi_1 < \phi_{1,a}$ o $\phi_1 > \phi_{1,b}$

