

Aufgabe 4 F18 (Teile A, B und C ca. 12 + 9 +3 Punkte)

Für verdünnte reale Lösungen, wie zum Beispiel Polymerlösungen, kann nach der Theorie von Flory und Huggins die Änderung der molaren Freien Enthalpie beim Mischung der Flüssigkeiten durch folgenden Ansatz

$$(1) \quad \Delta g_m = \mathcal{R}T \left(X_L \ln \phi_L + X_P \ln \phi_P \right) + A X_L \phi_P$$

modelliert werden. Darin sind A ein konstanter Wechselwirkungsparameter, der die intermolekularen Energien berücksichtigt, und X_L, X_P sowie ϕ_L, ϕ_P die Molen- bzw. Volumenbrüche von Lösungsmittel L und Polymer P . Daraus ergibt sich für das Chemische Potential des Lösungsmittels die Abhängigkeit

$$(2) \quad \Delta \mu_L(p, T, n_L, n_P) = \mu_L(p, T, n_L, n_P) - \mu_L^*(p, T) = \mathcal{R}T \left(\ln \phi_L + \left(1 - \frac{v_{L,m}^*}{v_{P,m}^*} \right) \phi_P \right) + A \phi_P^2$$

von der Gemischzusammensetzung.

Weitere Annahmen: Lösungsmittel und Polymer sollen inkompressibel sein.

Geg.: $v_{L,m}^*, v_{P,m}^*, A, T, \mathcal{R}$

Ges.:

A)

- Wie groß ist nach dem Modellansatz das Exzessvolumen bei Lösung des Polymers?
- Wie groß ist nach dem Modellansatz die Exzessentropie bei Lösung des Polymers?
- Unter welcher Bedingung für den Parameter A ist nach dem Modellansatz die Lösung exotherm!
- Durch welche Rechenoperation erhält man den Zusammenhang (2) aus dem Modellansatz (1)?
- Wie groß ist der Exzess des chemischen Potentials μ^{ex} bei der Lösung der Polymere nach diesem Modell?

B) Membranosmometrie einer Polymerlösung

- Für verdünnte Lösungen kann man annehmen, dass der osmotische Druck π proportional zum Molenbruch X_P des Polymers in der Lösung ist. Formulieren Sie aus dimensionsanalytischen Betrachtungen mit einem Produktansatz die Formel

$$\frac{\pi}{X_P} = \mathcal{P}(\mathcal{R}, T, v_{L,m}^*)$$

für den Proportionalitätsfaktor \mathcal{P} !

- Leiten Sie die Formel

$$\pi = \text{Fkt}^{\text{il}}(X_P, \dots)$$

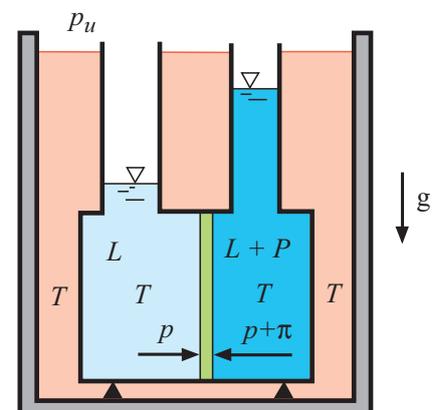
für den osmotischen Druck π in der abgebildeten Pfefferschen Zelle aus theoretischen Ansätzen für die ideale Lösung her!

- Leiten Sie die Beziehung

$$\pi = \text{Fkt}(\phi_P, A, \dots)$$

für die Polymerlösung nach dem vorliegenden Modell her?

Pfeffersche Zelle



- Wärmebad
- L: reines Lösungsmittel L
- $L+P$: Polymerlösung
- für Lösungsmittel L permeable, mechanisch stabile Membran

Aufgabe 4 F18 (Fortsetzung)

C) Dampfdruckosmometrie einer Polymerlösung

Die Abbildung zeigt die prinzipielle Messvorrichtung bei der Dampfdruckosmometrie.

In der Dampfphase des Lösungsmittels werden zwei temperaturempfindliche Widerstände W_1 und W_2 , sogenannte Thermistoren, platziert. Zunächst befindet sich das gesamte System aus flüssiger und gasförmiger Phase des Lösungsmittels und der Widerstände im Gleichgewicht. Dann wird der Probenwiderstand W_1 mit einem Tropfen der Polymerlösung, der andere mit einem Tropfen des reinen Lösungsmittels benetzt. Polymerlösung und Lösungsmittel haben beim Aufbringen die Temperatur T .

Nach einiger Zeit stellt sich ein neuer quasistatischer Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Polymerlösung ein, der mit einer Änderung der Temperatur des Lösungstropfens und einer damit verbundenen Widerstandsänderung am Widerstand W_1 einhergeht, die mittels der Wheatstonschen Brücke gemessen wird.

Annahme: Der Dampfdruck des gelösten Polymers ist zu vernachlässigen.

Ges.:

Wird sich die Temperatur am Probenwiderstand W_1 erhöhen oder erniedrigen? Erläutern Sie detailliert die physikalische Ursache der Temperaturänderung!

