

第二节 高分子溶液热力学理论

一. 理想溶液与实际溶液

1. 理想溶液的定义

理想溶液模型是最简单的溶液模型

从宏观上:任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液称为理想溶液。

拉乌尔定律: 如果溶质是不挥发性的(蒸气压极小, 与溶剂相比可以忽略不计), 则在一定的温度下, 稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压与其克分子分数的乘积。

$$P_{\text{溶液}} = P_1 = P_1^0 x_1$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

1

2. 理想溶液的热力学参数

(1) 混合热: $\Delta H_m^i = 0$

(2) 混合过程熵变: ΔS_m^i

A:
 $\Omega_A = 1$
 $S_A = k \ln \Omega_A = 0$

B:
 $\Omega_B = 1$
 $S_B = 0$

A + B:
 $\Omega_{A+B} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$
 $= \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!}$
 $S_{A+B} = k \ln \Omega_{A+B}$

A: N_1 A+B: $N=N_1+N_2$ B: N_2

N_1, N_2 - 溶剂、溶质的分子数
 k - 波尔兹曼常数, Ω - 体系微观状态数

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

4

(3) 理想溶液的混合自由能: ΔG_m^i

$$\Delta G_m^i = \Delta H_m^i - T \Delta S_m^i = kT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) < 0$$

注意

$$k = \frac{R}{N} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

7

从分子模型上:

各组分分子的大小及作用力彼此相似, 故在混合形成理想溶液时, 分子周围的微观空间结构不会发生变化, 体系的总体积不变。

即: 溶剂分子与溶质分子的摩尔体积相同;

$$\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$$

溶解过程中没有体积变化;

$$\Delta V_m^i = 0$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

2

理想溶液的混合熵变:

$$\begin{aligned} \Delta S_m^i &= S_{\text{溶液}} - S_{\text{溶质}} - S_{\text{溶剂}} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} - 0 - 0 \\ &= k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \end{aligned}$$

当 N 很大时, 根据 Stirling 近似公式: $\ln N! = N \ln N - N$

$$\begin{aligned} \text{得: } \Delta S_m^i &= k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) \\ &\quad - N_1 \ln N_1 - N_1 - N_2 \ln N_2 - N_2] \\ &= -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{(N_1 + N_2)} + N_2 \ln \frac{N_2}{(N_1 + N_2)} \right] \end{aligned}$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

5

从能量转移上:

各种分子间作用势能相同, 体系的总体积不变, 分子间的平均距离也不变, 平均作用势能不变, 体系总势能也不变, 因此当一种组分的分子被另一种组分的分子取代时, 没有能量的变化, 理想溶液混合热效应等于 0

即: 溶质分子间、溶剂分子间及溶质分子和溶剂分子间的相互作用能完全相同, 在溶解过程中没有焓的变化

$$\Delta H_m^i = 0$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

3

x_1, x_2 - 溶剂、溶质的摩尔分数

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = x_1, \quad \frac{N_2}{N_1 + N_2} = x_2$$

$$\Delta S_m^i = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{(N_1 + N_2)} + N_2 \ln \frac{N_2}{(N_1 + N_2)} \right]$$

$$= -k(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

$$k = \frac{R}{N} \quad \downarrow \quad n_i = \frac{N_i}{N}$$

$$\Delta S_m^i = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) > 0$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

6

3. 实际溶液的分类

理想溶液是指当极少量的一个组分, 从理想溶液迁移到具有相同组成的溶液时, 总体积保持不变, 焓没有发生变化的一类溶液。

无热溶液: 当溶液中两个组分的分子体积相差很大, 但性质却很相似时, 如高聚物(如聚苯乙烯)溶解于它的单体(苯乙烯)中, 混合热很小, 但混合熵变却比理想溶液大得多, 该溶液可看作无热溶液。

情况, 实际溶液可分为四类

	理想溶液	规则溶液	无热溶液	不规则溶液(一般溶液)
ΔH_m	$\Delta H_m = \Delta H_m^i = 0$	$\Delta H_m \neq \Delta H_m^i$	$\Delta H_m = \Delta H_m^i = 0$	$\Delta H_m \neq \Delta H_m^i$
ΔS_m	$\Delta S_m = \Delta S_m^i$	$\Delta S_m = \Delta S_m^i$	$\Delta S_m \neq \Delta S_m^i$	$\Delta S_m \neq \Delta S_m^i$

高分子溶液一般属于第三和第四类。尽管在稀溶液条件, 由于高分子本身有巨大长链的分子结构特点, 它的热力学性质与理想溶液有很大偏差。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

8

二. Flory-Huggins 似晶格模型理论

1. 高分子溶液与理想溶液之间的偏差

- (1) 溶剂分子间、重复单元间以及溶剂与重复单元间的相互作用能不等, 溶解时有热量变化: $\Delta H_m \neq 0$
- (2) 高分子链具有柔性, 每个分子可以采取许多构象, 因此高分子溶液中分子的排列方式数多于比同样分子数目的小分子溶液的排列方式, 高分子溶液的混合熵变比理想溶液大得多: $\Delta S_m > \Delta S_m^i$
- (3) 只有当溶液处于 θ 状态或浓度趋于零时, 高分子溶液才体现出理想溶液的性质

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

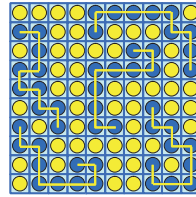
9

2.Flory-Huggins似晶格模型理论(格子理论)

由Flory和Huggins于1942年分别提出,运用统计热力学方法推导出高分子溶液的混合熵

在推导过程中,做了如下假定:

- (1)分子量均一,每个分子由 x 个链段组成,每个链段的体积与溶剂分子的体积相等。溶液中分子的排列是一种晶格排列,每个溶剂分子占一个格子,每个高分子占有 x 个相连的格子。



聚合物溶液

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

10

3. 高分子溶液的热力学参数

(1) 混合熵

- ① 用晶格模型计算溶液的微观状态数 Ω (进行排列组合运算)

设溶液中有 N_1 个溶剂小分子, N_2 个高分子,

总格子数为 $N = N_1 + x N_2$

微观状态数 Ω 就是在 N 个格子中放入 N_1 个溶剂分子和 N_2 个高分子的排列总数。

溶剂的放置方法数只有一种 $\Omega_s=1$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

13

N_2 个高分子放入晶格中的方法总数:

这里除以 $N_2!$ 是因为 N_2 个高分子是等价的, 当它们互换位置时并不提供新的放置方法。

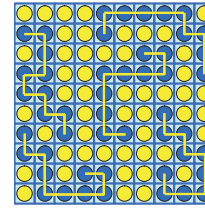
$$\begin{aligned}\Omega_p &= \frac{1}{N_2!} \prod_{j=0}^{N_2-1} \Omega_{j+1} \\ &= \frac{1}{N_2!} \cdot \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \prod_{j=0}^{N_2-1} \frac{(N-jx)!}{(N-jx-x)!} \\ &= \frac{1}{N_2!} \cdot \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \cdot \frac{(N!)!}{(N-x)!} \cdot \frac{(N-x)!}{(N-2x)!} \cdots \frac{[N-(N_2-2)x-x]!}{[N-(N_2-2)x-x]!} \cdot \frac{[N-(N_2-1)x-x]!}{[N-(N_2-1)x-x]!} \\ &= \frac{1}{N_2!} \cdot \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \cdot \frac{N!}{(N-xN_2)!}\end{aligned}$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

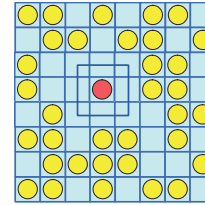
16

- (2)高分子链是柔性的, 所有构象都具有相同的能量, 可自由采取各种构象。



- (3)溶液中高分子链段是均匀分布的, 即链段占有任一格子的几率相等。

- (4)晶格的配位数是 Z , 指与被高分子链段占据的一个格子相邻的、能排列另一个高分子链段或溶剂分子的格子数。



2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

11

- 假设已在格子中无规放入了 j 个高分子, jx 个格子已填满。
- 第 $j+1$ 个高分子放入格子时, 其第一个链段放入剩下的 $(N-jx)$ 个空格子中任意一个格子, 但其相连的第二个链段只能放在与其毗邻的空格子中;
- 假设晶格的配位数为 Z , 但第二个链段并非有 Z 种方法, 因为与第一个链段相连的空格子的几率为 $(N-jx-1)/N$, 所以第二个链段的放置方法数为 $Z(N-jx-1)/N$;
- 第三个链段放入时, 与第二个链段相连的 Z 个格子中有一个已经被第一个链段所占据, 所以, 第三个链段的放置方法数应为 $(Z-1)(N-jx-2)/N$;

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

14

② 根据统计热力学公式计算熵

$$S_{\text{溶液}} = k \ln \Omega = k \ln \left[\frac{1}{N_2!} \cdot \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \cdot \frac{N!}{(N-xN_2)!} \right]$$

利用Stirling公式 $\ln N! = N \ln N - N$ 简化上式

$$S_{\text{溶液}} = k \left[N_2(x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{N} \right) - N_2(x-1) \ln N + N \ln N - N - N_2 \ln N_2 + N_2 - (N-xN_2) \ln (N-xN_2) + (N-xN_2) \right]$$

$$N=N_1+xN_2$$

$$= k \left[\frac{N_2(x-1)}{N} \ln \left(\frac{Z-1}{N} \right) - \frac{N_2(x-1)}{N} \ln N + \frac{N}{N} \ln N - \frac{N}{N} + \frac{N_2}{N} \ln N_2 - \frac{N_2}{N} + \frac{N-xN_2}{N} \ln (N-xN_2) - \frac{N-xN_2}{N} \right]$$

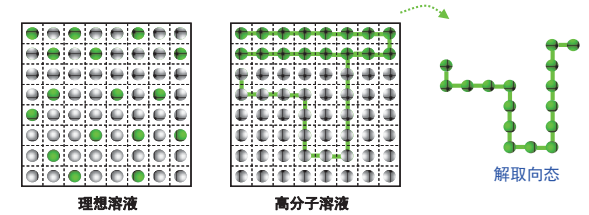
$$= -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+xN_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1+xN_2} - N_2(x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right]$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

17

- (5)不考虑溶解过程中相互作用变化引起的熵变, 仅考虑高分子链段排列方式不同所引起的熵变(称为混合构象熵); 高聚物在溶解前处于解取向态。



2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

12

- 依此类推, 可得第四、第五等链段的放置方法数, 配位数计算方法与第三个链段相同, 为 $(Z-1)$, 空格子的几率按前述类推

因此, 第 $j+1$ 个高分子在晶格中的放置方法数为:

$$\begin{aligned}\Omega_{j+1} &= (N-jx)Z \left(\frac{N-jx-1}{N} \right) (Z-1) \left(\frac{N-jx-2}{N} \right) \cdots (Z-1) \left[\frac{N-jx-(x-1)}{N} \right] \\ &= Z(Z-1)^{x-2} (N-jx) \left(\frac{N-jx-1}{N} \right) \left(\frac{N-jx-2}{N} \right) \cdots \left[\frac{N-jx-(x-1)}{N} \right] \\ &= \frac{Z(Z-1)^{x-2}}{N^{x-1}} (N-jx)(N-jx-1)(N-jx-2) \cdots [N-jx-(x-1)]\end{aligned}$$

$$\text{假定 } Z \text{ 近似等于 } Z-1 \quad \Omega_{j+1} = \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{x-1} \frac{(N-xj)!}{(N-xj-x)!}$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

15

S_p 的计算

溶解前体系的熵 $S = S_s + S_p$

$$S_s = k \ln \Omega_s = 0$$

$$S = S_p$$

高分子的熵与其凝聚态有关。

假设溶解前高分子的聚集态是解取向态或熔融态, 这样, 高分子的微观状态数等于把 N_2 个高分子放入 xN_2 个格子中的方式数, 其熵值相当于 $S_{\text{溶液}}$ 中 $N_1=0$ 的情况。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

18

$$S_{\text{溶液}} = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + xN_2} - N_2(x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right]$$

$$N_1 = 0$$

$$S_p = kN_2 \left[\ln x + (x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right]$$

$$\text{混合熵变 } \Delta S_m = S_{\text{溶液}} - (S_s + S_p) = S_{\text{溶液}} - S_p$$

$$= -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + xN_2} - N_2(x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right]$$

$$- kN_2 \left[\ln x + (x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right]$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

19

➢ N_1 个溶剂分子与 N_2 个**高分子**的混合熵 $> N_1$ 个溶剂分子与 N_2 个**小分子**的混合熵

分析: 1个高分子有 x 个链接, 有不同构象

➡ 1个高分子在混合中的作用 $>$ 1个小分子的作用

➢ N_1 个溶剂分子与 N_2 个**高分子**的混合熵 $< N_1$ 个溶剂分子与 xN_2 个**小分子**的混合熵

分析: 解取向态有许多构象不能实现

➡ 1个高分子在混合中的作用 $< xN_2$ 个小分子的作用

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

22

用似晶格模型, 只考虑最邻近一对分子之间的相互作用。

用符号1、2表示溶剂分子和高分子的一个链段, 当高分子与溶剂混合时, 存在**三种**近邻相互作用:

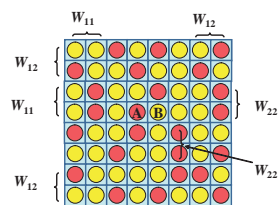
[1-1]: 相邻的一对溶剂分子; 相互作用能为: W_{11}

[2-2]: 相邻的一对链段; 相互作用能为: W_{22}

[1-2]: 相邻的一个溶剂与链段对; 相互作用能为: W_{12}

混合过程可用下式表示:

$$\frac{1}{2}[1-1] + \frac{1}{2}[2-2] = [1-2]$$



2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

25

$$\text{混合熵变 } \Delta S_m = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} \\ V_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta S_m = -k (N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2)$$

$$n_i = \frac{N_i}{N} \quad k = \frac{R}{N} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\Delta S_m = -R (n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2)$$

1,2—溶剂和溶质高分子, N 是分子数, n 是摩尔数, V 是体积分数。

对于多分散性的高聚物:

$$\Delta S_m = -k (N_1 \ln V_1 + \sum N_i \ln V_i) = -R (n_1 \ln V_1 + \sum n_i \ln V_i)$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

20

结果偏差的原因

实验与理论计算结果有较大偏差, 理论假设有不合理之处:

①认为**链段均匀分布**在溶液中, 这在浓溶液中较合理, 在稀溶液中**不合理**, 高分子如一个线团散布在溶液中, 线团内链段密度大, 线团外链段密度小(几乎为0)。

②未考虑高分子的链段之间、溶剂分子间以及链段与溶剂之间的**相互作用**, 这些相互作用会引起溶液熵的减小, 使**理论混合熵变偏大**。

③在**高分子本体**中, 分子间相互牵连, 使解取向态中一些**构象不能实现**, 而溶液中原来不能实现的构象可能表现出来, 因此高估了高分子本体的熵值, 使**理论混合熵变偏小**,

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

23

生成一对[1-2]的能量变化为:

$$\Delta W_{12} = W_{12} - \frac{1}{2}(W_{11} + W_{22})$$

假定溶液中生成 P_{12} 对[1-2], 则混合热 $\Delta H_m = \Delta W_{12} P_{12}$

据晶格模型, 假定晶格的配位数为 Z , 则一个高分子链周围有 $(Z-2)x+2$ 个空格, 空格里可能是溶剂, 也可能是链段。

若溶剂的体积分数为 V_1 , 则一个高分子链周围能形成

$[(Z-2)x+2]V_1$ 对[1-2],

在溶液中高分子链的数目为 N_2 , 则:

$$P_{12} = N_2 [(Z-2)x+2] V_1$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

26

与理想溶液混合熵变相比

$$\Delta S_m^i = -k (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

摩尔分数

$$\Delta S_m = -k (N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2) = -R (n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2)$$

体积分数

极端条件下: 如果高分子和溶剂分子相等, 即 $x=1$

则:

$$V_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} = x_1 \quad V_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} = x_2$$

$$\Delta S_m = \Delta S_m^i$$

实际 $x > 1$

$$\Delta S_m > \Delta S_m^i$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

21

(2)混合热

由于高分子链段和溶剂分子在化学结构等方面的不同, 在混合过程中会产生一定的热效应, 混合热也就反映了混合过程中相互作用能的变化。

可以设想混合过程是由一个溶剂—溶剂分子之间相互作用点和一个高分子链段—链段之间相互作用点分别打开并形成两个溶剂—高分子链段之间的作用点的过程。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

24

$$V_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{V_0 N_1}{V_1 + V_2} = \frac{N_1}{xN_2} \cdot \frac{xV_0 N_2}{V_1 + V_2} = \frac{N_1}{xN_2} \cdot V_2$$

$$xN_2 V_1 = N_1 V_2$$

因为 $x \gg 1$, 则:

$$P_{12} = N_2 [(Z-2)x+2] V_1$$

$$= (Z-2)xN_2 V_1$$

$$= ZN_1 V_2$$

则高分子溶液的混合热 ΔH_m 为:

$$\Delta H_m = \Delta W_{12} P_{12} = \Delta W_{12} ZN_1 V_2$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

27

定义 $\chi_1 = \frac{\Delta W_{12}Z}{kT}$

则:

$$\Delta H_m = \Delta W_{12}ZN_1V_2 = \chi_1 kTN_1V_2 = RT\chi_1 n_1 V_2$$

χ_1 , Huggins参数, 反映高分子与溶剂混合时相互作用能的变化。

$\chi_1 kT$ 物理意义: 当一个溶剂分子放到高聚物中去时所引起的能量变化。

对于理想溶液, $\chi_1 = 0$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

28

4. 过量化学位

(1) 溶液中溶剂化学位变化的表达式

对于很稀的理想溶液, 溶剂的化学位为:

$$\Delta\mu_1^i = \left[\frac{\partial(\Delta G_m^i)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \left[\frac{\partial[RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)]}{\partial n_1} \right]$$

$$= RT \ln x_1 = RT \ln(1-x_2) \approx -RTx_2$$

而对于理想溶液, $x=1$, 则有

$$\frac{V_2}{x} = \frac{1}{x} \cdot \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} = \frac{N_2}{N_1 + xN_2} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = x_2$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

31

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^i + \Delta\mu_1^E \quad \Delta\mu_1^E = RT \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) V_2^2$$

高分子溶液即使浓度很稀也不能看作是理想溶液, 必须是 $\chi_1=1/2$ 时, $\Delta\mu_1^E=0$, 使高分子溶液符合理想溶液的条件, 这时的溶剂称为 θ 溶剂。

$\chi_1 < 1/2$ 时, $\Delta\mu_1^E < 0$, 一般情况聚合物均可溶解, 为良溶剂。

$\chi_1 > 1/2$ 时, $\Delta\mu_1^E > 0$, 聚合物的溶解过程趋于困难, 相应的溶剂称为劣溶剂。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

34

(3)混合自由能: $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$= RT\chi_1 n_1 V_2 + RT(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2)$$

$$= RT(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2 + \chi_1 n_1 V_2)$$

(4) 化学位:

将自由能分别对 n_1, n_2 求偏导, 分别得到各自的化学位变化

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = RT \left[\ln V_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) V_2 + \chi_1 V_2^2 \right]$$

$$\Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = RT \left[\ln V_2 - (x-1)V_1 + x\chi_1 V_1^2 \right]$$

μ_1, μ_2 分别表示溶液中溶剂和溶质的化学位

μ_1^0, μ_2^0 分别表示纯溶剂和纯溶质的化学位。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

29

因此, 高分子溶液中 $\Delta\mu_1$ 的第一项相当于理想溶液中溶剂的化学位变化, 而第二项相当于非理想部分。

$$\Delta\mu_1 = RT \left[-\frac{V_2}{x} + \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) V_2^2 \right]$$

$-RT \frac{V_2}{x} = -RTx_2$

x_2 为高分子的摩尔分数

$$\Delta\mu_1^i = \frac{\partial G_m^i}{\partial n_1} = RT \ln x_1 = -RTx_2$$

理想溶液化学位

$$\Delta\mu_1^E = RT \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) V_2^2$$

过量化学位

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

32



- 理想溶液的混合自由能仅来源于混合熵 ($\Delta H_m^i=0$)。
- 符合理想溶液条件 ($\chi_1=1/2$) 的高分子溶液的混合自由能是来自混合熵和混合热共同的贡献, 它们的影响相互抵消, 使溶液的宏观热力学性质符合理想溶液规律, 但其微观状态与小分子理想溶液有本质区别。

处在 θ 状态下的高分子溶液

不是理想溶液!!

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

35

对于高分子稀溶液, $V_2 \ll 1$, $\ln V_1$ 按幂级数

$$\ln(1-x) \approx -x - \frac{1}{2}x^2 - \dots \quad (x \ll 1)$$

展开, 并略去高次项得:

$$\ln V_1 = \ln(1-V_2) = -V_2 - \frac{1}{2}V_2^2$$

则: $\Delta\mu_1 = RT \left[\ln V_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) V_2 + \chi_1 V_2^2 \right]$

$$= RT \left[-V_2 - \frac{1}{2}V_2^2 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) V_2 + \chi_1 V_2^2 \right]$$

$$= RT \left[-\frac{V_2}{x} + \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) V_2^2 \right]$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

30

(2) 过量化学位的定义

高分子溶液的溶剂化学位变化中相当于非理想的部分, 称为过量化学位, 是一个表示高分子溶液偏离理想溶液的参数,

用 $\Delta\mu_1^E$ 表示:

$$\Delta\mu_1^E = RT \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) V_2^2$$

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^i + \Delta\mu_1^E$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

33

三. Flory-Krigbaum 稀溶液理论

1. 晶格模型的不合理性

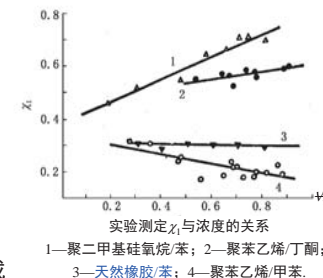
$$\chi_1 = \frac{\Delta W_{12}Z}{kT}$$

χ_1 应与高分子溶液的浓度 V_2 无关, 与实验事实不符。

三点假设的合理性分析:

- 高分子链均由 x 个链段组成
- 所有构象具有相同的能量 ?
- 链段在溶液中平均分布 ?

S_p 的计算 ?



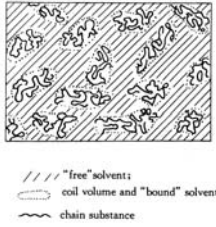
2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

36

2. 理论模型

(1) 整个高分子溶液可看作被溶剂化了的高分子“链段云”一朵朵地分散在溶液中，在稀溶液中，高分子“链段云”的分布是不均匀。假定在链段云内，以链段云的质心为中心，链段的径向分布符合高斯分布。



(2) 在稀溶液中，链段云彼此接近要引起自由能的变化，一个高分子很难进入另一个高分子所占的区域，即每个高分子都有一个排斥体积 u 。

2017/4/9

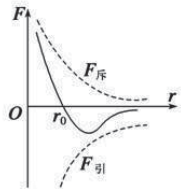
高分子课程教学 授课：陈涛

37

4. 排斥体积 u

链段间两种基本作用：

- (1) 排斥作用：物质的不可穿性（刚球排斥作用）
- (2) 吸引作用：分子间力（范德华力）



排斥作用是绝对的，吸引作用是相对的，取决于链段-链段作用与链段-溶剂作用的相对性

2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

40

“自避”的后果是部分体积被排除在行走的范围之外，即链的一部分不能同时停留在已为链的另一部分所占有的空间内，由此所引起的排斥体积称作内排斥体积。内排斥体积可以小于0



无扰链线团体积 + 分子链体积 = 无热溶剂线团体积

无热溶剂中：排斥体积 = 分子链体积

2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

43

3. 混合自由能

刚性球排列方法数

Flory和Krigbaum把稀溶液中的一个高分子看成体积为 u 的刚性球，把高分子稀溶液看作为 N_2 个刚性球分布在体积为 V 的溶液中，它的排列方法数为：

$$\Omega = \text{常数} \times \prod_{i=0}^{N_2-1} (V - iu) = \text{常数} \times V^{N_2} \prod_{i=0}^{N_2-1} \left(1 - \frac{i u}{V}\right)$$

对于非极性高分子的溶液，溶解过程热效应很小， $\Delta H_m \approx 0$ ，则

$$\Delta G_m = -T \Delta S_m = -kT \ln \Omega$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

38

由于绝对的排斥作用，构象统计中的无规行走应改为自避行走——链膨胀

如果链段互憎，（链自避+互憎）——进一步膨胀

如果链段互亲，（自避-互亲）——取决于相对亲疏

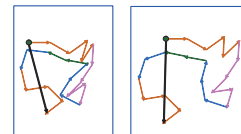


2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

41

良溶剂：由于溶剂与链段的相互作用能大于链段之间的相互作用能，高分子被溶剂化而扩张引起的排斥体积称外排斥体积，外排斥体积总是大于0。



排斥体积 = 分子链体积 + 外排斥体积

排斥体积 = 分子链体积 + 外排斥体积

2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

44

将 Ω 代入得

$$\Delta G_m = -kT \left[N_2 \ln V + \sum_{i=1}^{N_2-1} \ln \left(1 - \frac{i u}{V}\right) + \text{常数} \right]$$

由于稀溶液中 $i u / V \ll 1$ ，用级数展开，并略去高次项

$$\Delta G_m = -kT \left[N_2 \ln V - \frac{u N_2^2}{2 V} \right]$$

相当于理想溶液的混合自由能

相当于非理想部分的混合自由能

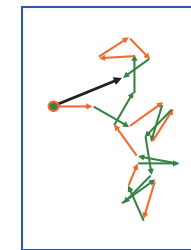
2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

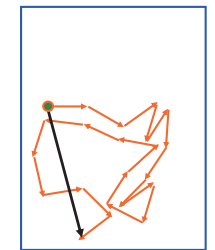
39

无热溶剂：链段/链段作用等于链段/溶剂作用

链段间只有刚球排斥，无额外吸引或排斥，仅由自避行走造成线团膨胀



理想链：无规行走



真实链：自避行走

2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

42

不良溶剂：链段/链段吸引强于链段/溶剂吸引，链段强烈互亲，体积收缩超过刚球作用的排斥体积

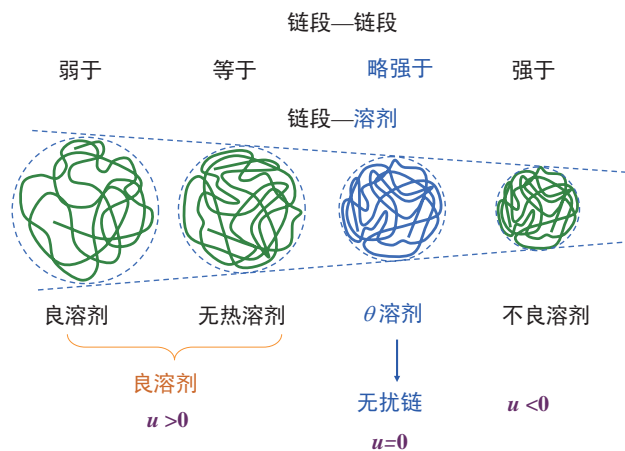


可见，如果链段与溶剂的相互作用能大于链段间的相互作用能，使高分子不能彼此接近，高分子的排斥体积 u 就很大；

2017/4/9

高分子课程教学 授课：陈涛

45



2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

46

这样, 溶液的过量化学位应该由两部分组成, 一部分是由相互作用能不等(热)引起的, 另一部分是熵引起的。由此引入热参数 K_1 和熵参数 ψ_1 。

则:

$$\text{过量偏摩尔混合热为: } \Delta \tilde{H}_1^E = RTK_1\psi_1^2$$

$$\text{过量偏摩尔混合熵为: } \Delta \tilde{S}_1^E = R\psi_1\psi_2^2$$

$$\text{过量化学位: } \Delta \mu_1^E = \Delta H_1^E - T\Delta S_1^E = RT(K_1 - \psi_1)\psi_2^2$$

$$\text{与前式 } \Delta \mu_1^E = RT\left(\chi_1 - \frac{1}{2}\right)\psi_2^2$$

$$\text{比较可知: } \chi_1 - \frac{1}{2} = K_1 - \psi_1$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

49

根据Flory 和Krigbaum的稀溶液理论:

$$\frac{1}{2} - \chi_1 = \psi_1 - K_1 = \psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)$$

则第二维利系数也可表示为:

$$A_2 = \frac{\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)}{\tilde{V}_1\rho_2^2} = \frac{\psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)}{\tilde{V}_1\rho_2^2}$$

A_2 除与高分子-溶剂体系有关外, 还与实验温度相关。一般温度升高, A_2 值增大; 温度下降, A_2 值降低。原本一个良溶解体系, 随着温度下降, 有可能变成不良溶解体系。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

52

当溶液无限稀释时, 外排斥体积可趋于零, 而内排斥体积总是不等于零。

如果链段比较刚性或链段与链段之间的排斥作用较大则内排斥体积为正值;

如果链段比较柔性或链段与链段之间的吸引力较大, 链的相互接触的两部分体积可以小于它们各自的体积之和, 则内排斥体积为负值, 这种链称为坍塌线团(collapse coil)。

在特殊情况下, 正的外排斥体积和负的内排斥体积正好抵消, 线团的行为正好像无限细(不占体积的)链一样, 处于无干扰的状态, 这种状态的尺寸称为无扰尺寸。这时的溶液可看作高分子的理想溶液。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

47

为了便于使用, Flory定义了一个新的参数 θ 温度,

$$\theta = \frac{K_1}{\psi_1} \cdot T = \frac{\Delta \tilde{H}_1^E}{\Delta S_1^E}$$

则

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1^E &= RT(K_1 - \psi_1)\psi_2^2 \\ &= RT\psi_1\left(\frac{\theta}{T} - 1\right)\psi_2^2 \end{aligned}$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

50

根据热力学定律可得出稀溶液的渗透压为:

$$\pi = -\frac{\Delta \mu_1}{\tilde{V}_1} = -\frac{\partial \Delta G_m}{\partial V} = kT\left[\frac{N_2}{V} + \frac{u}{2}\left(\frac{N_2}{V}\right)^2\right] = RT\left[\frac{C}{M} + \frac{\tilde{N}u}{2M^2}C^2\right]$$

$$\text{或 } \frac{\pi}{C} = RT\left[\frac{1}{M} + \frac{\tilde{N}u}{2M^2}C\right]$$

$$\text{与实验方程对比 } \frac{\pi}{C} = RT[A_1 + A_2C + \dots]$$

$$\text{得到第二维利系数 } A_2 = \frac{\tilde{N}u}{2M^2}$$

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

53

5. θ 温度

Flory认为, 高聚物溶解在良溶剂中, 高分子链段与溶剂分子之间的相互作用能远远大于高分子链段之间的相互作用能, 使高分子链在溶液中扩张, 这样高分子链的许多构象不能实现。因此除了由于相互作用能不等所引起的溶液性质的非理想部分(焓的偏离), 还有构象数减少所引起的溶液性质的非理想部分(熵的偏离)。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

48

6. 第二维利系数

第二维利系数 A_2 是一重要参数, 与 χ_1 有关, 因此也可以表征大分子链段-链段、链段-溶剂分子间的相互作用, 表征大分子在溶液中的形态, 判断溶剂的良劣。

根据Flory-Huggins的晶格模型, 可推导出:

$$A_2 = \frac{\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)}{\tilde{V}_1\rho_2^2}$$

物理意义: 可看作链段之间以及链段与溶剂之间相互作用的一种量度, 与溶剂化作用和高分子在溶液里的形态有密切关系。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

51

7. θ 状态 (无扰状态)

(1) 定义 (有多种叙述方式)

如果正的外排斥体积和负的内排斥体积正好抵消, 排斥体积为零, 高分子与溶剂分子互相贯穿, 线团的行为正好像无限细(不占体积的)链一样, 这时大分子链既不舒张, 也不紧缩, 呈现自然卷曲状态, 相当于高分子处于无扰状态。无扰状态又称 θ 状态。

此时测得的大分子尺寸称无扰尺寸, 是大分子尺度的一种表示, 测量无扰尺寸为研究大分子链的结构、形态提供了便利。

2017/4/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

54

当高分子溶液的过量化学位等于零时的状态，高分子溶液的热力学性质符合理想溶液时所处的状态。这时，

$$K_1 = \psi_1 \neq 0,$$

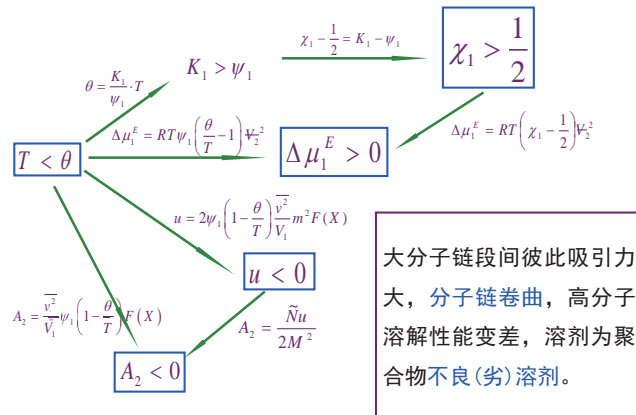
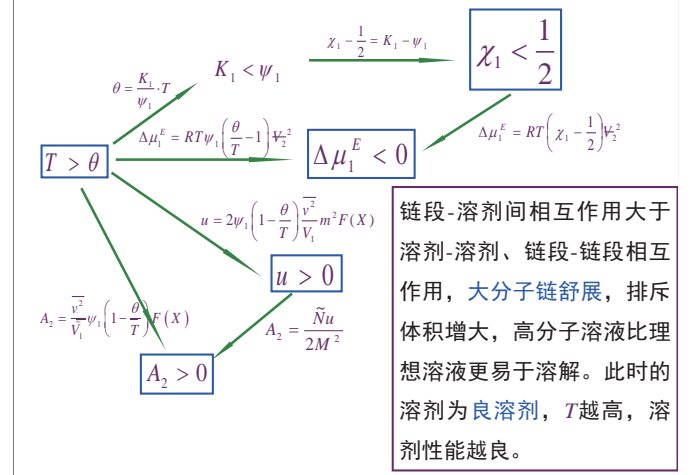
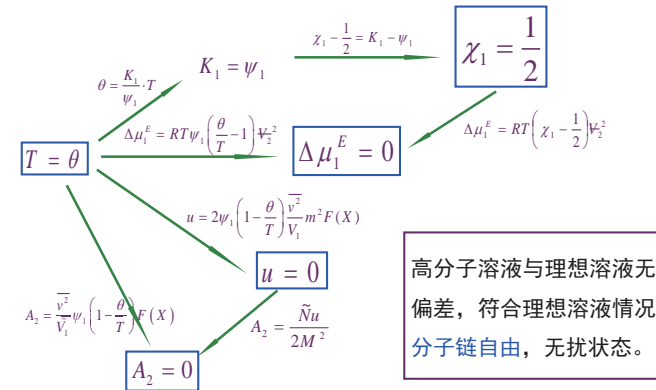
高分子与溶剂相互作用参数 $\chi_1 = 1/2$,

溶液温度 $T = \theta$,

排斥体积 $u = 0$,

第二维利系数 $A_2 = 0$,

扩张因子 $\alpha = 1$ 。



(2) θ 溶液与理想溶液

理想溶液在任何温度下都呈理想行为，而 θ 温度时的高分子稀溶液只是 $\Delta\mu_1^E = 0$ 而已。 θ 溶液的自由能和化学位等热力学性质与理想溶液相同，但其混合热和混合熵并不满足理想溶液的条件，是一种**假的理想溶液**。

(3) 达到 θ 状态的方法

固定溶剂，改变温度；固定温度，改变溶剂。

对于满足 θ 状态的体系，高分子-溶剂-温度三者是相互影响、相互依存的一个整体，当某一因素发生改变时，欲保持 θ 状态，则另外两个因素至少其中之一要做适当改变，否则 θ 状态就要被破坏。

课堂讨论



定义

高分子链在温度 T 时的根均方末端距(或根均方旋转半径)与 θ 状态下的无扰根均方末端距(或无扰根均方旋转半径)之比为扩张因子。

$$\alpha = \sqrt{\frac{h^2}{h_0^2}} = \sqrt{\frac{S^2}{S_0^2}}$$

在良溶剂中， $T > \theta$, $\alpha > 1$ ，高分子链处于伸展状态

在 θ 溶剂中， $T = \theta$, $\alpha = 1$ ，高分子处在无扰状态

在不良溶剂中， $T < \theta$, $\alpha < 1$ ，高分子处在收缩状态

8. 扩张因子(溶胀因子)

(1) 无扰尺寸

高分子链处在无扰状态(θ 状态)下的尺寸为无扰尺寸。定义无扰状态下，高分子的均方末端距(均方旋转半径)为**无扰均方末端距(无扰均方旋转半径)**，用 $\overline{h_0^2}$ ($\overline{S_0^2}$) 表示。

(2) 扩张因子的定义 (α)

当 $T > \theta$ 时，由于溶剂化作用，相当于在高分子链的外面套了一层由溶剂组成的套管，它使卷曲着的高分子链伸展。温度愈高，溶剂化作用愈强，相当于套管愈厚，链也愈伸展。可以用一个参数 α 来表示高分子链扩张的程度。



1、试分析实际溶液与理想溶液间的偏差。

2、简述 χ_1 的物理意义。理想溶液的 χ_1 为多少？

3、简述溶液过量化学位与溶剂性质之间的关系。相应的 χ_1 为多少？

4、什么是 θ 状态？什么是 θ 温度？什么是 θ 溶剂？如何达到 θ 状态？

5、什么是无扰尺寸？什么是扩张因子？

6、写出良溶剂、劣溶剂和 θ 溶剂中聚合物溶液的以下参数取值范围： χ_1 、 $\Delta\mu_1^E$ 、 u 、 A_2 、 α 、 T

7、理想溶液的热力学性质是:

(A) $\Delta H_m = 0$, (B) $\Delta S_m = 0$, (C) $\Delta V_m = 0$, (D) $\chi_1 = 0.5$, (E) $\Delta \mu_1^E = 0$

8、已知PS在环己烷中的 θ 温度为35℃, 则20℃时, 下列表达式正确的有

(A) $\chi_1 > 0.5$, (B) $\alpha < 1$, (C) $\alpha > 1$, (D) $\chi_1 < 0.5$, (E) $\Delta \mu_1^E > 0$