

前言

本讲义旨在帮助高分子专业的同学联系大二学的物理化学知识和大三学的高分子物理知识。现有内容是笔者在日常工作中的零星积累,所以主题是分散的。

本讲义假定大二物理化学指定课本是《物理化学(第六版)》(傅献彩,侯文华),大三高分子物理指定课本是《高分子物理(第三版)》(何曼君,张红东,陈维孝,董西侠)。在讲义当中,凡不加说明地提到“《物理化学》”或“《高分子物理》”就默认指这两本书。

作为中文物理化学课本的补充,可参考:

- Callen, Herbert B. (1985), *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., John Wiley & Sons
- 王竹溪 (1960), 热力学(第二版), 高等教育出版社

作为中文高分子物理课本的补充,可参考:

- Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press
- van Dijk M. A., Wakker, A. (1997), *Concepts of Polymer Thermodynamics*, ChemTec Publishing
- Gnanou, Y., Fontanille, M. (2008), *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons
- Hiemenz, P., Lodge, T. (2007), *Polymer Chemistry*, 2nd ed., CRC Press

孙尉翔

2020 年 10 月

目录

第一部分 热力学基础	5
第一章 混合物的热力学	7
I.1 基本热力学关系	7
I.2 真实体系的热力学刻划	8
第二部分 高分子热力学	15
第三部分 统计力学	17
第二章 链统计	19
第四部分 附录	21
第三章 数学	23
IV.1 多元函数微积分	23

第一部分

热力学基础

第一章 混合物的热力学

I.1 基本热力学关系

I.1.1 偏离函数

在《物理化学》课本中我们已经接受,凡状态函数 M , 决定其的变量就是决定体系状态的变量[†]。对于所谓的“简单的系统”[‡], 在 p, V, T 中任选两个独立变量, 再加上组成(比如用各组份物质的量表示 $\{n_i\}$), 就可以决定系统的状态。能说只需“ p, V, T 任选两个”, 是因为简单体系的状态方程形式总能写成 $f = f(T, p, V, \{n_i\})$ 的形式。除组份 $\{n_i\}$ 外, T, p, V 定了任意两个的值, 第三个量理论上就作为状态方程的解而被确定, 体系的状态亦被确定。

由于热力学能和熵是广度性质, 热力学基本理论中由它们经数学关系衍生出来的状态函数也都是广度性质。按广度性质的定义, 状态函数又必是一次齐函数^{[3]p.75}。若记体系的(总)摩尔数 $n \equiv \sum_i n_i$, 其中 n_i 表示体系中组份 i 的摩尔数, 则任一状态函数 M 都有其平均摩尔量(简称摩尔量), $M_m \equiv M/n$, 其中, 正体下标“m”加在表示原广度性质状态函数的字母 M 上, 就表示相应广度性质状态函数的摩尔量。由定义, 摩尔量都是强度性质。下面我们谈到一种性质 M 时, 常直接讨论其摩尔量 M_m 。

在热力学理论中, 我们往往无法知道状态函数的表达式。这很大程度是来自, 体系的状态方程是事物的特殊性, 不同类型的体系, 状态方程的形式不同, 更何况所谓状态方程只是对真实事物的数学抽象。真实事物的性质只能通过实验测量来获知, 而许多状态函数又不能直接测量。为了使问题可以被仔细讨论, 我们常常先举出一种模型体系作为参照, 把真实体系的性质表示为对模型体系的偏离。具体地, 选定某模型(model), 为所研究的实际(actual)体系的任一状态函数 M_m , 皆可定义相应的偏离函数(deviation

[†] p.81。

[‡] 这里“简单的系统”宜参考^{[1]p.9}: “systems that are macroscopically homogeneous, isotropic, and uncharged, that are large enough so that surface effects can be neglected, and that are not acted on by electric, magnetic, or gravitational fields.”或参考^{[2]p.17}中的概念体系, 定义为仅用几何、力学和化学变数描写的单相系, 且只有单相系才有物态方程。

function)

$$M_{\text{m}}^{\text{dev}} \equiv M_{\text{m}}^{\text{act}} - M_{\text{m}}^{\text{mod}}$$

其中 $M_{\text{m}}^{\text{act}}$ 和 $M_{\text{m}}^{\text{mod}}$ 分别是相同状态下真实体系与模型体系的性质。

这个模型体系的选择原则上是任意的,但为了使理论便于应用,应作如下考虑。首先,所选择模型体系应具有清晰的微观机理背景,以便我们可以把实际体系对其的偏离作出一种微观物理意义层面的解读。其次,所选择的模型体系应是真实体系在某种明确定义概念下的“极限”。也就是说,要能说得出,到底在哪些条件、如何逐渐变化的过程中,任何真实体系就趋于这一模型体系。如果一个模型体系是真实体系无论如何都达不到的,那它的意义也不大。最后,模型体系本身的状态方程应该具有明确的且尽可能简单的数学形式。我们将会看到,理想气体是其中一种比较好的选择。

偏离函数应拿同一状态下真实体系与模型体系的性质比较得到。这里的“同一状态”,就是指确定体系状态的变量取值相等。我们经常讨论的两组同样都能确定体系状态的变量是: $\{T, V_{\text{m}}, \{n_i\}\}$ 和 $\{T, p, \{n_i\}\}$ 。我们具体记

$$M_{\text{m}}^{\text{D}}(T, p, \{n_i\}) \equiv M_{\text{m}}(T, p, \{n_i\}) - M_{\text{m}}^{\text{mod}}(T, p, \{n_i\})$$

和

$$M_{\text{m}}^{\text{d}}(T, V_{\text{m}}, \{n_i\}) \equiv M_{\text{m}}(T, V_{\text{m}}, \{n_i\}) - M_{\text{m}}^{\text{mod}}(T, V_{\text{m}}, \{n_i\})$$

以区别这两组变量确定状态的情况。有时我们把 V_{m} 换成摩尔密度 $\rho \equiv V_{\text{m}}^{-1}$,仍属于第二种情况。

I.2 真实体系的热力学刻划

在《物理化学》课本当中,真实体系的性质是直接另行举出的理想气体“比较”而定义的,二者之间的热力学过程联系并不清楚,因而会造成误解。

经典条件下,我们认为任一处于凝聚态的真实体系在压强 p 小到一定程度时都会是气态,且在 $p = 0$ 邻近接近理想气体。因此我们常对真实体系取 $p \rightarrow 0$ 极限,以便为同一个(真实)体系构造出“从理想气体($p = 0$)变成当前状态”的过程。这样才能利用热力学基本关系,严格地把真实体系的性质写成对理想气体的偏离形式。当然,如果所讨论的(假想的)体系的气态就是理想气体,那在它处于气态的压强范围内的任一压强下都有理想气体的性质,而不必限制在 $p = 0$ 邻近。

由于上述观念是“我们认为”的,它是热力学理论中的规定。这种规定当然是来自经验总结的,旨在使所建立的理论与经验相符,而非相悖。皆因它除了来自经验总结之外,无法再由更基本的原则推出(在不借助统计力学的情况下),才只好在热力学理论中

作为公设“规定”而提出。本节我们将介绍若干用于描述真实体系的概念和相应的物理量。它们的定义都包括在理想气体极限下趋于理想气体值的要求。

I.2.1 气体混合物的分压

气体的压强 p 是容器壁单位面积受到的法向分力。气体混合物中,某组份 i 的分压 (partial pressure) 是

$$p_i \equiv x_i^{(g)} p$$

其中 $x_i^{(g)}$ 表示组份 i 在气相中的摩尔分数。对于理想气体混合物,组份 i 的分压是同样摩尔数的纯组份 i 在相同体积下和其余条件下的压强。但对于真实气体混合物, $x_i^{(g)} p$ 没有如此直接的物理意义,因此我们以下不写“ p_i ”而写“ $x_i^{(g)} p$ ”,以表示这个量只是个乘积;对于真实气体,我们只是拿实验可知量 x_i 和 p 相乘得出一个被标为 p_i 的量。但这种分压的定义保证了,无论是理想还是真实气体混合物,都有“分压定律” $p = \sum_i p_i$ 。

I.2.2 气体的压缩因子

气体混合物的压缩因子 (compressibility factor) 由下式定义

$$pV_m = ZRT$$

且

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z(p; T, \{n_i\}) \equiv 1$$

其中 R 是气体常数。 V_m 是气体混合物的摩尔体积。自此,字母 Z 有了特定的物理意义 (不同于上节)。由定义可知,压缩因子表示的是,给定温度 T 和压强 p 下,气体的摩尔体积与理想气体值之比。压缩因子是一个摩尔量,但按照《物理化学》的符号惯例,我们没有用 Z_m 表示。与压缩因子相对应的偏摩尔量应由下式给出:

$$z_i \equiv \left. \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = z_i(T, p, \{n_i\})$$

称为组份 i 在气体混合物中的偏摩尔压缩因子。由偏摩尔量的加和性有

$$Z = \sum_i x_i^{(g)} z_i$$

注意,压缩因子是仅针对气态物质而提出的概念。

$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$ 的规定是来自经验总结的,可参考《物理化学》图 1.21。

压缩因子定义式中含摩尔体积，我们进一步推导偏摩尔压缩因子与偏摩尔体积的关系：

$$\begin{aligned}
 v_i^{(g)} &= \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \\
 &= \left. \frac{\partial (nV_m)}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \\
 &= \left. \frac{\partial n}{\partial n_i} \right|_{\{n_{j \neq i}\}} V_m + n \left. \frac{\partial V_m}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \\
 &= \frac{ZRT}{p} + \frac{nRT}{p} \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \\
 &= \frac{RT}{p} \left. \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = \frac{RTz_i}{p}
 \end{aligned}$$

即对气体混合物的任一组份 i ，有

$$pv_i^{(g)} = z_i RT$$

I.2.3 气体的残余体积

气体混合物的残余体积 (residual volume) 是给定温度和压强下，实际气体的体积与理想气体值之差，具体定义为

$$\alpha \equiv \frac{RT}{p} - V_m = \alpha(T, p, \{n_i\})$$

可见， α 是一个摩尔量。与其相应的偏摩尔量 (称偏摩尔残余体积) 应是

$$\alpha_i \equiv \left. \frac{\partial (n\alpha)}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = \alpha(T, p, \{n_i\})$$

从而有

$$\alpha = \sum_i x_i^{(g)} \alpha_i$$

与气体的压缩因子类似，气体的残余体积是仅针对气态体系而提出的概念。由定义易得 α 与 Z 的关系

$$\alpha = \frac{RT}{p} (1 - Z)$$

在理想气体极限，气体的残余体积不为零。具体地

$$\begin{aligned}
 \lim_{p \rightarrow 0} \alpha &= RT \lim_{p \rightarrow 0} \frac{1 - Z}{p} \\
 &= -RT \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{T, p \rightarrow 0, \{n_i\}} \quad (\text{利用洛比达法则})
 \end{aligned}$$

也就是说,在理想气体极限下,气体的残余体积是压缩因子在 $p \rightarrow 0$ 的渐近斜率,一般不为零。

I.2.4 逸度

无论气态还是液态混合物,我们定义混合物体系的平均逸度(简称逸度) f 和组份 i 在混合物中的逸度 f_i 。混合物体系的逸度 f 满足

$$dG_m = RT d \ln f, \quad \text{恒定 } T$$

且

$$\lim_{p' \rightarrow 0} \frac{f(p'; T, \{n_i\})}{p'} \equiv 1$$

组份 i 在混合物中的逸度 f_i 满足

$$d\mu_i = RT d \ln f_i, \quad \text{恒定 } T$$

且

$$\lim_{p' \rightarrow 0} \frac{f_i(p'; T, \{n_i\})}{p'} \equiv 1$$

这两个逸度定义的第一个微分式是恒定 T 下的微变化,所以不是全微分式。在所给定的温度 T 下, f 或 f_i 是压强和组成的函数。

逸度定义的第二个含有极限的条件,其实是要求如此定义的逸度在理想气体极限($p \rightarrow 0$)附近等于压强 p 。这是基于大量经验的总结。严格地,该极限表达式说, f_i^* 是 p 的同阶无穷小。在给定温度 T 下, f_i 关于 p 的函数形式可写成展开式: $f_i^*(p; T, n_i) = p + o(p^2)$ 。所以,虽然当 $p = 0$ 时 $f_i^* = 0$,但当 p 足够接近零时, $f_i^* \approx p$,且 p 越接近零 f_i^* 越接近 p 。

组份 i 在混合物中的逸度定义的第二个含有极限的条件,是想说,在压强极小时,组份 i 的逸度接近 $x_i p$,亦即气体接近遵守道尔顿分压定律。这是缺乏实验基础的,因此这一规定甚至不能说是来自经验的总结,而是纯粹为了使理论自洽而构造出来的。因为,道尔顿分压定律是理想气体的性质,如果认为 $p \rightarrow 0$ 时纯物质气体接近理想气体,则必须同时认为 $p \rightarrow 0$ 时气体混合物接近遵循道尔顿分压定律。

由于这种基于微分关系的定义方式,想要显定地写下其定义表达式,就要求定积分,需要选定一个状态作为参考初态。一个自然的选择就是理想气体极限($p \rightarrow 0$)。由 Gibbs-Duhem 方程,在恒定 T 下,有

$$\sum_i x_i d\mu_i = V_m dp$$

用等号左边代入逸度定义，等号右边用压缩因子表示（即仅考虑体系呈气态压强 p 范围），上式变为

$$\sum_i x_i d \ln f_i = RT Z d \ln p$$

我们考虑从 $p \rightarrow 0$ 极限到当前压强 p 的等温、恒定组成的变化过程，即对上式进行如下广义积分

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} \sum_i x_i \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{f(p'; T, \{n_i\})} &= \lim_{p' \rightarrow 0} \sum_i x_i \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{p'} \quad (\text{用到了逸度定义的极限规定}) \\ &= \int_0^p Z(p'; T, \{n_i\}) d \ln p' \end{aligned}$$

若所考虑的体系是一个气态总是理想气体的假想体系，即 $Z \equiv 1$ ，则上式变为

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\sum_i x_i \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{p'} - \ln \frac{p}{p'} \right] &= 0 \\ \Leftrightarrow \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\sum_i x_i \ln f(p; T, \{n_i\}) - \ln p \right] &= 0 \\ \Leftrightarrow f(p) = p, \quad \text{理想气体} \end{aligned}$$

——正如其所应当的那样。

我们可以继续证明，组份 i 在混合物中的逸度 f_i ，在假想理想气体的情况中就等于 $x_i p$ ，即满足道尔顿分压定律。但在这么做之前，先要认识清楚， f_i 不是与 $n f$ 对应的偏摩尔量（这是易知的）。实际上， $\ln(f_i/x_i)$ 是对应于 $n \ln f$ 的偏摩尔量。下面是推导过程。考虑从 $p \rightarrow 0$ 极限到当前压强 p 的等温过程，由 f 的定义式，

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} [G_m(p; T, \{n_i\}) - G_m(p'; T, \{n_i\})] &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{f(p'; T, \{n_i\})} \right] \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{p'} \end{aligned}$$

其中用到了逸度定义的极限规定。乘以 n ，并对 n_i 求偏导数：

$$\begin{aligned} &\left. \frac{\partial}{\partial n_i} \lim_{p' \rightarrow 0} [G(p; T, \{n_k\}) - G(p'; T, \{n_k\})] \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \\ &= RT \left. \frac{\partial}{\partial n_i} \lim_{p' \rightarrow 0} [n \ln f(p; T, \{n_k\}) - n \ln p'] \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \end{aligned}$$

这时，我们需要假定，热力学函数对组份的偏导函数具有一致收敛性，这样的话，我们才

能交换求 $p' \rightarrow 0$ 极限与求 $\partial/\partial n_i$ 偏导的顺序, 得到

$$\begin{aligned} & \lim_{p' \rightarrow 0} [\mu_i(p; T, \{n_k\}) - \mu_i(p'; T, \{n_k\})] \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\frac{\partial (n \ln f(p; T, \{n_k\}))}{\partial n_i} \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} - \frac{d}{dn_i} (n \ln p') \right] \end{aligned}$$

上式等号左边可用组份 i 在混合物中的逸度 f_i 的定义表示出来, 即

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} [\mu_i(p; T, \{n_k\}) - \mu_i(p'; T, \{n_k\})] &= \int_0^p d\mu_i \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{f_i(p'; T, \{n_k\})} \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i p'} \end{aligned}$$

其中利用到组份 i 在混合物中的逸度定义的极限规定。因此有

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i p'} &= \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\frac{\partial (n \ln f(p; T, \{n_k\}))}{\partial n_i} \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} - \ln p' \right] \\ \Leftrightarrow \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i} - \frac{\partial}{\partial n_i} (n \ln f(p; T, \{n_k\})) \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \right] &= 0 \\ \Leftrightarrow \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i} (n \ln f(p; T, \{n_k\})) \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \end{aligned}$$

可见, $\ln(f_i/x_i)$ 是对应于 $n \ln f$ 的偏摩尔量。进一步, 由偏摩尔量的加和性有

$$n \ln f = \sum_i n_i \ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right) \Leftrightarrow \ln f = \sum_i x_i \ln \frac{f_i}{x_i}$$

其中为了简洁省去了函数自变量的表示。有了这一关系, 由理想气体 $f = p$ 可得出理想气体混合物中 $f_i = x_i p$, 即满足道尔顿分压定律——正如其所应当的那样。

考虑恒定 T 和 p 下, 组份从纯物质 i ($x_i = 1$) 到组份 i 的摩尔分数为 x_i 的混合过程。这一过程的化学势变化

$$\begin{aligned} \mu_i(x_i; T, p) - \mu_i^*(T, p) &= \int_1^{x_i} d\mu_i \\ &= RT \ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{f_i^*(T, p)} \end{aligned}$$

因此有

$$\mu_i(x_i; T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{f_i^*(T, p)}$$

这是混合物的化学势的逸度表达式。在 $p \rightarrow 0$ 极限下，

$$\begin{aligned}\lim_{p \rightarrow 0} [\mu_i(x_i; T, p) - \mu_i^*(T, p)] &= RT \lim_{p \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{f_i^*(T, p)} \\ &= RT \lim_{p \rightarrow 0} \left[\ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{x_i p} - \ln \frac{f_i^*(T, p)}{x_i p} \right] \\ &= RT \ln x_i, \quad p \rightarrow 0\end{aligned}$$

故在 $p \rightarrow 0$ 极限，

$$\mu_i(x_i; T, p) \approx \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i, \quad p \rightarrow 0$$

第二部分

高分子热力学

第三部分

统计力学

第二章 链统计

第四部分

附录

第三章 数学

IV.1 多元函数微积分

IV.1.1 欧拉齐次函数定理的证明

定义 1. 设 k 是整数, \mathcal{V}, \mathcal{W} 是同数域 \mathbb{F} 上的向量空间, C 是 \mathcal{V} 的一个满足 $\forall \mathbf{r} \in C, s \in \mathbb{F} \setminus 0 \wedge s\mathbf{r} \in C$ 的凸锥。若函数 $f: \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{W}$ 有一个以 C 为定义域的偏函数满足

$$\forall \mathbf{r} \in C \forall s \in \mathbb{F} \setminus 0, f(s\mathbf{r}) = s^k \mathbf{r}$$

则称 f 是一个 k 次齐函数 (*homogeneous function of degree k*)。

留意到, 0 次齐函数就是恒等映射。

若 $\mathbb{F} = \mathbb{R}$, 我们常考虑正次齐函数, 即限制 $s > 0$ 。此时 k 可推广至实数。此时留意到, 有些正次齐函数不是齐函数。例如, 若 \mathcal{V}, \mathcal{W} 是赋范向量空间, 函数 $f(\mathbf{r}) = \|\mathbf{r}\|$ 是正次齐函数, 但不是齐函数。

定理 1 (齐函数的欧拉定理). 设 k 是实数、 n 是正整数, 函数 $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ 在 \mathbb{R}^n 的开子集 D 上可微分, 且为 k 次齐函数, 则 f 在 D 上满足偏微分方程

$$kf(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \nabla f(\mathbf{r})$$

证明. 因为 f 是正次齐函数, 故在 D 上有

$$\forall s > 0, f(s\mathbf{r}) = s^k f(\mathbf{r})$$

两边对 s 求导下式在开集 D 上仍成立

$$\forall s > 0, s\mathbf{r} \cdot \nabla f(s\mathbf{r}) = ks^{k-1}f(\mathbf{r})$$

当 $s = 1$ 时命题得证。 □

不太严格但较易懂的版本可见《物理化学》上册附录 I.8。

参考文献

- [1] CALLEN H B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics[M]. 2nd. New York: Wiley, 1985. 493 pp.
- [2] 王竹溪. 热力学(第二版)[M]. 高等教育出版社, 1960.
- [3] 傅献彩; 侯文华. 物理化学(第六版)上册[M]. 高等教育出版社, 2022.