

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	11
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 化学势的引入

热力学能 U 作为特性函数，是以熵 S 、体积 V 和各组分的摩尔数 n_1, n_2, \dots 为特征变量的函数。以下简记各组份的摩尔数为 $\{n_i\}$ 。热力学能作为特性函数的全微分是

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i$$

与由热力学第一、二定律得到的式子

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{可逆过程}) \quad (\text{I.1.1})$$

比较，得

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}}, \quad -p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}}, \quad \mu_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}}$$

其中 T 是温度， p 是压强， μ_i 是此处引入的，表示由于组份 i 的分子数变化 dn_i 所造成的混合物体系热力学能的变化，称为组份 i 在混合物中的化学势（chemical potential）。由微分关系可进一步导出其他几个特性函数的微分式（可逆过程）：

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.1.2})$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.1.3})$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.1.4})$$

其中 H 是焓， A 是亥姆霍兹自由能， G 是吉布斯自由能。它们的定义是

$$H = U + pV \quad (\text{I.1.5})$$

$$A = U - TS \quad (\text{I.1.6})$$

$$G = U + pV - TS \quad (\text{I.1.7})$$

由式(I.1.2)至(I.1.4)可见, 化学势恰好同时是其他几个特性函数对组份的偏导数:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S,p,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T,V,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \quad (\text{I.1.8})$$

我们常常考虑体系的平衡状态由 T 、 p 和 $\{n_i\}$ 确定的过程。此时应考虑的特性函数是吉布斯自由能 $G(T, p, \{n_i\})$ 。由吉布斯自由能的定义 $G \equiv U - TS + pV$,

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp & (\text{微分规则}) \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - TdS - SdT + dV + Vdp & (\text{代入式(I.1.1)}) \\ &= \sum_i \mu_i dn_i - SdT + Vdp \end{aligned}$$

与式(I.1.4)比较得:

$$S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}}, \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \quad (\text{I.1.9})$$

通过类似的方法, 可以针对其他特性函数得出类似的关系并再一次确认式(I.1.8)。若进一步对共享同一量的偏导数求交叉偏导数, 可得到一系列 Maxwell 关系:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}} &= - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} &= - \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} \\ \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}} \\ \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T,p,\{n_{k \neq j}\}} &= \left. \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{k \neq i}\}} \end{aligned} \quad (\text{I.1.10})$$

将式(I.1.9)重新代入吉布斯自由能的定义中可得:

$$U = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} - p \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}}$$

其他热力学函数也可由 G 导出:

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} \quad (\text{I.1.11})$$

$$A = G - p \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}} \quad (\text{I.1.12})$$

I.1.2 偏摩尔量

作为广延量的热力学函数 $Z = Z(X, Y, \{n_i\})$ ，在恒定 X 、 Y 下是 $\{n_i\}$ 的一次齐函数，即

$$Z(X, Y, \{\lambda n_i\}) = \lambda Z(X, Y, \{n_i\}), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}$$

由齐函数的欧拉定理¹，在恒定 X 、 Y 下 Z 总能写成

$$Z = \sum_i n_i \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}} = \sum_i n_i z_i$$

其中

$$z_i \equiv \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}}$$

称偏摩尔 Z (partial molar Z)，是 Z 关于组份 i 的偏摩尔量 (partial molar quantity)。由齐函数定义易推出，在恒定 X 、 Y 下， z_i 是 $\{n_i\}$ 的零次齐函数。特别地，当 $\lambda = 1/\sum_i n_i = 1/n$ 时有

$$z_i(X, Y, \{\lambda x_i\}) = z_i(X, Y, \{n_i\})$$

其中 $x_i \equiv n_i/n$ 是组份 i 在体系中的摩尔分数， $n \equiv \sum_i n_i$ 。上述结论相当于说，偏摩尔量都是强度量。

延续上一段文字的符号设定， Z 直接被 n 除所得到的量叫平均摩尔 Z (mean molar Z) 或简称摩尔 Z (molar Z)，是体系的 Z 的摩尔量 (molar quantity)，记作

$$Z_m \equiv \frac{Z}{n}$$

特别地，化学势是各特性函数的偏摩尔量。以吉布斯自由能为例，有 $G = \sum_i n_i \mu_i$ 。对其求微分得

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

与式(I.1.4)比较得

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.1.13})$$

称为吉布斯-杜亥姆方程 (Gibbs-Duhem equation)。在恒定 T 、 p 下，上式变为

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

由上述关于 Z 的一般讨论不难推出，一般地，在恒定 X 、 Y 下，总有

$$\sum_i n_i dz_i = 0 \quad (\text{I.1.14})$$

留意到，Maxwell 关系式(I.1.10)中含有偏摩尔量，即

$$s_i = - \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}}, \quad v_i = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}$$

I.1.3 偏摩尔量的实验测量原理

实验上，我们往往只能测量一个多组份体系的摩尔量 $Z_m = Z_m(X, Y, \{n_i\})$ 随某组份 i 在恒定 X 、 Y 下的变化。以下推算，使得我们能够通过 Z_m 对 x_i 的曲线得出 z_i 。

在恒定 X 、 Y 下， $Z = nZ_m$ ，对其进行微分有

$$d(nZ_m) = n dZ_m + Z_m dn$$

对 $n = \sum_i n_i$ 进行微分有

$$dn = \sum_i dn_i$$

上列两式联立起来有

$$n dZ_m + Z_m \sum_i dn_i = \sum_i z_i dn_i$$

利用该式求关于 n_i 的偏导（即保持 $\{n_{j \neq i}\}$ 恒定），得到

$$\begin{aligned} n \left. \frac{\partial Z_m}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}} + Z_m &= z_i + \sum_{j \neq i} z_j \left. \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \right|_{n_{j \neq i}} \\ \Leftrightarrow (1 - x_i) \left. \frac{\partial Z_m}{\partial x_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}} + Z_m &= z_i \end{aligned}$$

利用这一结论，偏摩尔量 z_i 就能由 Z_m 对 x_i 的曲线数据，如图 I.1.1 所示般得出。

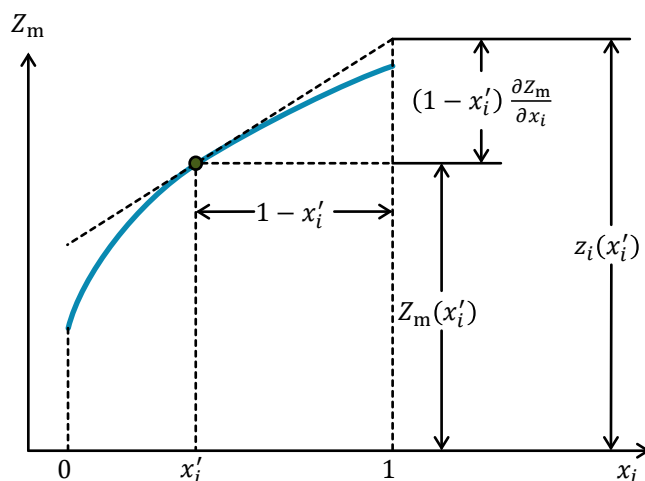


图 I.1.1: 从摩尔量曲线求偏摩尔量的“截距法”。

《物理化学》§4.3 中的“偏摩尔量的求法”之“3. 截距法”介绍了上述方法对于双组份混合物的特例。

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

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$$

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：

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

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。

$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$ 的规定来自经验总结，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：

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

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

$$\alpha \equiv \frac{RT}{p} - V_m$$

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）是

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

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

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

在理想气体极限下，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

组份 i 纯物质（无论气态还是液态）的逸度（fugacity） f_i^* 的现代的定义是满足：

$$d\mu_i^* \equiv RT d \ln f_i^*, \quad \text{恒定 } T$$

且

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i^*}{p} = 1$$

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_i^* 是压强和摩尔数的函数 $f_i^* = f_i^*(p, n_i; T)$ 。所以，可用文字表达上述定义：在给定温度 T 下，由压强和组分变化造成的化学势变化，若用逸度表示，则总是上述形式。

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。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： $f_i^*(p; T) = p + o(p^2)$ 。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 越接近零越接近。

由于这种基于微分关系的定义方式，显式地写下 f_i^* 的“定义式”需要选定参考状态（即“积分常数”的确定）。

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

