

正则溶液

2021年12月30日 星期四 下午10:10

综述: *Adv. Polym. Sci.* 238:1 (2011)

B. Wolf 本人就做这个, 引用5很多算例论文

书: Y. Lipatov, A. Nesterov (2019), *Thermodynamics of Polymer Blends*, CRC Press

面向 blends, 基础知识详细, preface 引用3更多经典, 写得好

△ 溶液理论: Flory-Huggins (引用 Flory 的书)

Lattice fluid and hole theories *M* 2:342(1969)

mean field lattice gas *Chem Phys. Lett.* 5:541(1970)

Sanchez-Lacombe theory *J. Phys. Chem.* 80:2352(1976)

cell theory *M* 21:815(1988)

perturbation theory *AIChE J.* 21:1123(1975)

statistical associating-fluid-theory (SAFT) *Fluid Phase Equilib.* 52:31(1989)

perturbed-hard-sphere chain theory *M* 27:5681(1994)

UNIFAC model *AIChE J.* 21:1086(1975)

UNIQUAC *AIChE J.* 12:678(1966)

△ 数格子和分相引了个 1939 年的 *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 35:265

Flory 的论文: *J. Chem. Phys.* 9:660(1941) 10:51(1943) 12:425(1944)

Huggins 的论文: *J. Chem. Phys.* 9:440(1941) *J. Phys. Chem.* 46:151(1942)

Ann. N.Y. Acad. Sci. 41:1(1942) *JACS* 64:1712(1942)

J. Phys. Colloid Chem. 52:248(1948) *J. Polym. Sci.* 16:209(1955) *JACS* 86:3535(1964)

Huggins 的书: *Physical Chemistry of High Polymers* John Wiley & Sons 1958

△ 考虑双组份, 小分子, 摩尔数与体积的关系:

n_i : 摩尔数, $n = \sum_i n_i$

$V = \sum_i n_i v_i + n v_E$

N_i : 个数, $N_i = n_i N_A$ $N = \sum_i N_i$

x_i : 摩尔分数, $x_i = n_i/n = N_i/N$

其中 v_E 由上式定义, 是 x_2 的函数.

v_i : 纯组份 i 摩尔体积.

△ 由上述体积关系, 把体积 V 分为 n 摩尔个格子, 每个体积大小视所放入的分子种类取 v_i , $i=1,2$. 把两种组份的分子放入格子中的方法是组合数

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (\text{给定组成 } x_2)$$

每种放法就是一个构象。分子可通过热运动遍历所有给定宏观约束下允许的构象。设体系是正则系综,

$$\begin{aligned} Z &= \int_{\Gamma} d\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\} \exp(-\mathcal{H}/k_B T) = \int_{\Gamma} d\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\} \exp\left(-\sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\{\vec{r}_i\}) \right]\right) \\ &= \int_{\Gamma} d\{\vec{p}_i\} \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2k_B T m}\right) \int_{\Gamma} d\{\vec{r}_i\} \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(\{\vec{r}_i\})}{k_B T}\right) \\ &= (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} \int_{\Gamma} d\{\vec{r}_i\} \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(\{\vec{r}_i\})}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

其中 $\{\vec{r}_i\}$ 就代表某种格子构象, 给定格子构象下的总势能, 引入格子维数 $d \equiv 3$, 配位数 z , 分子间作用能 $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{12}$

在这里, 格子简化相当于对 $u_{ij}(\vec{r}_{ij})$ 进行了简化。

给定一个格子, 其相邻 z 个格子中组分 1 分子的比例等于平均组成 (平均场): $\frac{N_1}{N-z} \approx \frac{N_1}{N} = x_1$, 故一个组分 2 周围平均有 zx_1 个组分 1 分子和 $z(1-x_1)$ 个组分 2 分子, 1-2 相邻的情况数量是 $zx_1 N_2$

体系的总势能可通过分层 (全为 1-1 与 2-2 接触) 时的值加上交换混合的差值得到。一个 1-1 与一个 2-2 换成两个 1-2 的势能差 $2\Delta E = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$ 或 $\Delta E = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$, 我们视 ΔE 为该混合物组分组合的特征参数。

$$U = \underbrace{\frac{1}{2} N_1 \varepsilon_{11} + \frac{1}{2} N_2 \varepsilon_{22}}_{\text{分层势能} \equiv U_0} + \underbrace{zx_1 N_2 \Delta E}_{\text{度为当前构象的势能增量}} \quad \text{不同构象的 } U \text{ 是相同的}$$

$$= U_0 + zx_1 N_2 \Delta E$$

令 $\chi_{12} \equiv \Delta E / (k_B T)$ 则 $U(\{\vec{r}_i\}) = U_0 + k_B T \chi_{12} x_1 N_2$

$$Z = \int_{\Gamma} d\{\vec{r}_i\} \exp\left(-\frac{U(\{\vec{r}_i\})}{k_B T}\right) = \int_{\Gamma} d\{\vec{r}_i\} \exp\left(-\frac{U_0 + zx_1 N_2 \Delta E}{k_B T}\right) \Omega$$

其中 $\int_{\Gamma} d\{\vec{r}_i\} \equiv \Omega$

$$\ln Z = \ln Z_0 - \frac{1}{k_B T} (U_0 + zx_1 N_2 \Delta E) + \ln \Omega$$

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln Z_0 + U_0 + zx_1 N_2 \Delta E - k_B T \ln \Omega$$

若初态是分层则 $F_0 = -k_B T \ln Z_0 + U_0$, $\Delta F_{mix} = F - F_0 = zx_1 N_2 \Delta E - k_B T \ln \Omega$

$\ln \Omega$ 按一般教材推导, 用斯特林公式

$$\ln \Omega \approx -(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

$$\therefore \Delta F_{mix} = k_B T \left(N_2 x_1 \frac{z \Delta E}{k_B T} + N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2 \right)$$

$$= N k_B T \left(\frac{z \Delta E}{k_B T} x_1 x_2 + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 \right)$$

$$= N k_B T (\chi_{12} x_1 x_2 + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = k_B T (\chi_{12} N_1 x_2 + N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

$\Delta G_{mix} = \Delta F_{mix} + p \Delta V$, 其中 ΔV 是混合造成体积变化, 故 $\Delta V = n \bar{v}_2$, 若该项忽略则 $\Delta G_{mix} \approx \Delta F_{mix}$

x_i 与 ϕ_i 关系: $\phi_i = \frac{n_i v_i}{V}$ $x_i = \frac{n_i}{n}$

$\therefore n_i = n x_i$, $\phi_i = \frac{n x_i v_i}{V}$, $x_i = \frac{\phi_i V}{n v_i} = \phi_i \frac{\bar{v}}{v_i}$, $\bar{v} \equiv \frac{V}{n}$ 是平均摩尔体积

$\Delta F_{mix} = N k_B T \left(\chi_{12} \phi_1 \phi_2 \frac{\bar{v}^2}{v_1 v_2} + \phi_1 \frac{\bar{v}}{v_1} \ln \phi_1 + \phi_2 \frac{\bar{v}}{v_2} \ln \phi_2 + \ln \frac{\bar{v}^2}{v_1 v_2} \right)$ 是不可化简成的。

当 $v_1 = v_2 = \bar{v}$ 时, $x_i = \phi_i$, ΔF_{mix} 才可写成纯 ϕ_i 表示。

△ 对于摩尔体积差别不可忽略的体系, 也可视格子体积恒定, $v_0 \equiv \frac{V}{R}$, R 为格子数, i 组份分子总共占据 r_i 个格子, $\sum_i r_i = R$, 则 i 组份的摩尔体积 $v_i = r_i v_0 / n_i$, 体积分数 $\phi_i = r_i / R$ 。

这种考虑如何继续待补充。

对于 i 分子, 原网格