

# 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  $\Delta E$  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  $\Delta V$  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  $\phi_i$  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,  $x_i = \phi_i$ ,  $\Delta F_{mix}$  才可写成纯  $\phi_i$  表示。

$\Delta$  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