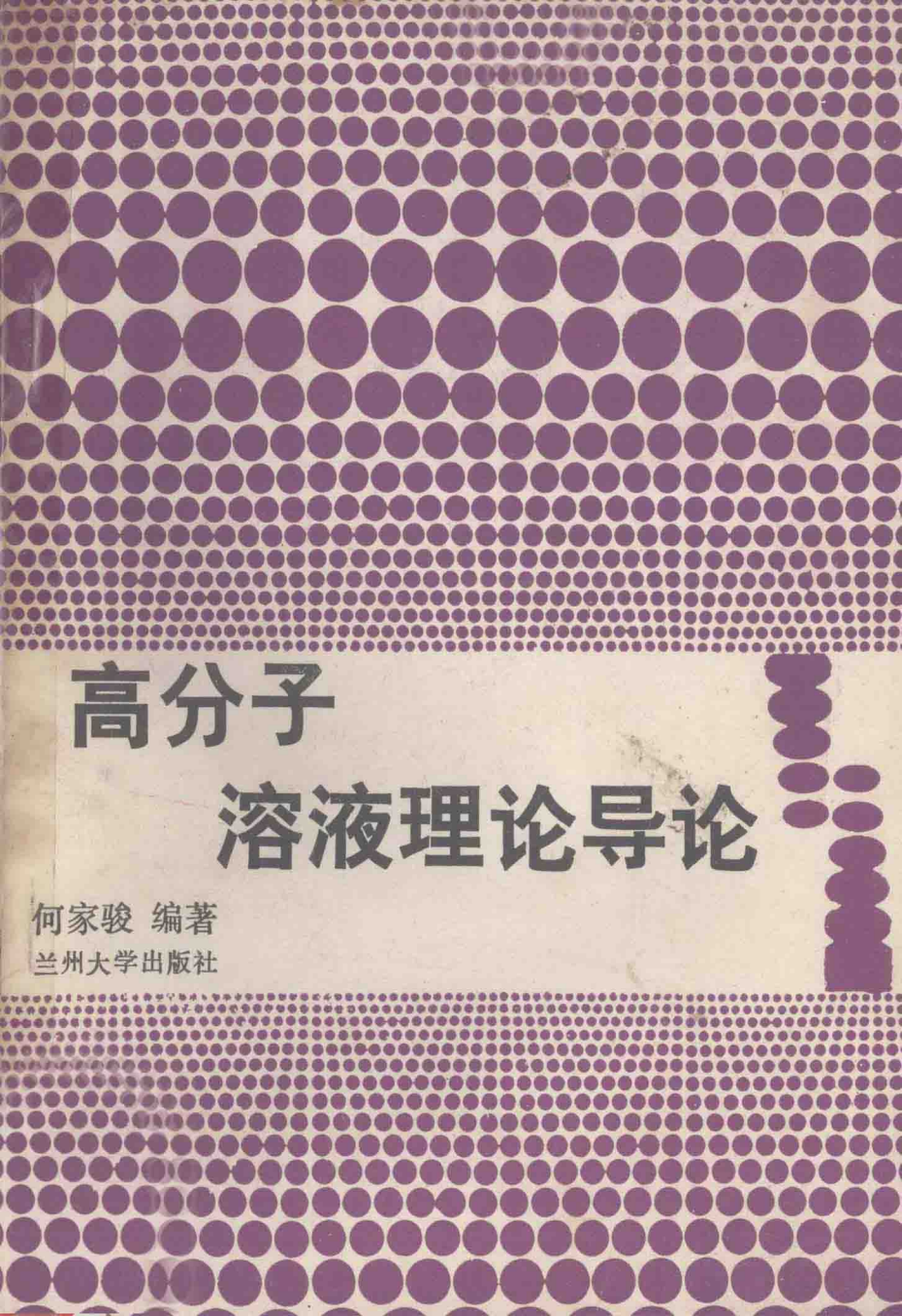


The background of the book cover is a repeating pattern of purple dots of varying sizes, creating a textured, halftone-like effect. The dots are arranged in a grid-like fashion, with larger dots in the upper and lower sections and smaller dots in the middle section where the title is located.

高分子 溶液理论导论

何家骏 编著
兰州大学出版社

AN INTRODUCTION TO
POLYMER SOLUTION THEORIES

高分子溶液理论导论

何家骏 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

兰州大学出版社

1987·兰州

内 容 提 要

本书有选择地概括性地介绍了有关高分子溶液性质方面的理论、对于高分子溶液的统计热力学。介绍了似晶格模型和Flory理论；对于其粘度性质，介绍了Huggins似棒模型，Kirkwood-Riseman无规线团模型和Debye-Bueche沙球模型；对于高分子溶液的光散射，作者以Debye涨落理论为基础，讨论了各类体系的情况。最后对日益显示出重要性的聚电解质，本书也作了介绍。

本书可供从事高分子溶液研究的同志参考，对于学习高分子专业的大学生来讲也不失为一本好的参考书。

高分子溶液理论导论

何家骏 编著

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

兰州八一印刷厂印刷 甘肃省新华书店发行

开本：787×1092毫米1/32 印张：6.875

1989年3月第1版 1989年3月第1次印刷

字数：156 千字 印数：1-1500册

ISBN7-311-00013-0/o·1

书号：13402·3 定价：2.21元

作者前言

关于高分子溶液的热力学性质，流体力学性质和光学性质的理论，不仅从事高分子溶液性质研究的工作者对之感兴趣，许多从事高分子其他方面研究的工作者也很感兴趣。作者有鉴于此，同时，由于工作需要，编写了此书，希望能对从事高分子溶液研究的同志，以及对此有兴趣而又无暇查阅有关文献的同行有所帮助。

本书作为导论，当然不能对所有的理论一一予以介绍，而只能根据作者现有的水平和认识加以选择，介绍作者认为是常用到的并可作为基础的一些理论。

对于高分子溶液的热力学性质，作

者选择介绍了似晶格模型和Flory理论。似晶格模型是胞腔(Cell)模型的基础；Flory理论则是最简胞腔膜型，这两个理论都是高分子研究工作者所常用的。

对于高分子溶液的粘度，作者重点介绍了Huggins似棒模型，Kirkwood-Riseman无规线团模型和Debye-Bueche沙球模型。由于Flory的将粘度和溶液的热力学相关联的处理十分令人感兴趣，作者也作了介绍。

对于高分子溶液的光散射性质，则以Debye的处理为基础，讨论了各种体系的光散射。

最后，作者认为，聚电解质(Polyelectrolyte)作为高分子化合物中的一类物质，其重要性不言而喻，而它作为类生物物质则将越来越显示其独特的重要性。因此，作者在最后一章简单地介绍了聚电解质溶液的性质和一些与其有关的理论。

作者从事高分子溶液方面的工作为时甚短且水平有限，所作选择难免有失当之处，叙述中也不免出现各种错误。因此，恳请广大读者批评指正。

作者在编写此书时，得到贾忠健、胡之德、李笃、江致勤、吴靖嘉等同志的鼓励与支持，作者在此深表感谢。

何家骏

1986年3月于兰州大学

目 录

第一章 溶液的热力学	(1)
§ 1 开放体系基本公式	(1)
§ 2 偏摩尔数量和Gibbs—Duhem 关系	(5)
§ 3 溶液中各组分的化学势	(9)
§ 4 化学势与偏摩尔数量	(14)
§ 5 溶液形成时的热力学效应	(18)
§ 6 理想溶液	(21)
§ 7 过量函数	(23)
§ 8 溶液的渗透压, 渗透系数与活度系数的测定	(27)
§ 9 GLPC法测定溶液中挥发组分的活度系数	(30)
§ 10 Margules 方程	(33)
第二章 高分子溶液的统计热力学——似晶格模型	(34)
§ 1 基本概念	(34)
§ 2 单分散高聚物溶液的混合熵	(36)
§ 3 单分散高聚物溶液的混合热	(43)
§ 4 单分散高聚物溶液的混合自由焓与各组分的活度系数	(46)
§ 5 多分散高聚物溶液	(47)
§ 6 多链节溶剂的高聚物溶液	(56)
高分子溶液的统计热力学	
——Flory溶液理论	(64)
§ 1 正则分布与热力学状态函数	(64)
§ 2 Flory液体胞腔模型	(71)
§ 3 状态方程式	(75)
§ 4 二元均相混合物的配分函数和临界参量	(79)
§ 5 二元溶液形成过程中的热力学效应	(83)
§ 6 剩余函数和剩余化学势	(85)

§ 7	Flory近似处理	(89)
§ 8	二元溶液中各组分的活度系数	(91)
§ 9	多组分溶液的位形配分函数	(94)
第四章	高分子溶液的粘度	(98)
§ 1	引言	(98)
§ 2	分子端距 L 和分子平均半径 R	(102)
§ 3	Huggins似棒模型粘度理论	(106)
§ 4	Oseen方程	(115)
§ 5	Kirkwood—Riseman粘度理论	(117)
§ 6	Debye—Bueche粘度理论	(124)
§ 7	Flory对粘度的处理	(127)
附录	Kirkwood—Riseman粘度公式和Flory粘度公式的修正	(132)
第五章	高分子溶液的光散射	(136)
§ 1	Rayleigh光散射理论	(136)
§ 2	溶液的光散射——涨落理论	(141)
§ 3	高分子溶液的光散射(一)	(149)
§ 4	高分子溶液的光散射(二)	(155)
§ 5	多组分体系的光散射	(159)
§ 6	多级分散高聚物溶液的光散射	(168)
第六章	聚电解质溶液的物理化学	(173)
§ 1	溶液中电解质的活度与活度系数	(174)
§ 2	电解质溶液的渗透系数	(178)
§ 3	膜平衡	(179)
§ 4	聚电解质溶液的渗透压与聚电解质分子量的测定	(183)
§ 5	Manning线电荷模型	(187)
§ 6	无规蜷曲线团模型	(195)
§ 7	聚电解质对离子反应的反应速度的影响	(198)
§ 8	聚电解质溶液的粘度	(205)

第一章 溶液的热力学

§ 1 开放体系基本公式

根据经验，一个含有 k 种互不发生化学反应的物质的均相开放体系处于平衡态，只需要 $(k+2)$ 个独立变量，就可以将体系完全确定。因此，体系容量性质中的任何一个，都可以表达为这 $(k+2)$ 个独立变量的函数。

内能 U ，是体系的基本热力学函数，是一个容量性质。按习惯，选择熵 S ，体积 V ，各种物质的摩尔数 $n_1, n_2, \dots, n_k$ 等作为独立变量，将内能 U 表为它们的函数

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1-1)$$

体系在一个微过程中的内能变化是式(1-1)的全微分，

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \Sigma n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \Sigma n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \Sigma n_j} dn_i \quad (1-2)$$

偏微商括号外的下标表明不变的物理量。下标中， Σn_i 表明体系中各物质的数量不变； Σn_j 表明除 i 物质外体系中的其他物质数量不变。根据热力学第一定律和第二定律，在 $dn_1 = dn_2 = \dots = 0$ 时，应得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \Sigma n_i} = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \Sigma n_i} = -p \quad (1-3)$$

又令

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, \Sigma n_j} \quad (1-4)$$

叫做*i*物质的化学势，则可将式(1-2)改写为如下的形式

$$dU = TdS - pdV + \Sigma_i \mu_i dn_i \quad (1-5)$$

这个公式是开放体系的最基本公式，它包含了热力学第一定律和第二定律的全部内容。

对于其它导出的热力学函数，可以根据它们的定义来求它们的全微分。焓*H*的定义为

$$H = U + pV \quad (1-6)$$

将此式两边进行微分，再以式(1-5)的*du*代入，得到

$$dH = TdS + Vdp + \Sigma_i \mu_i dn_i \quad (1-7)$$

如果选择*S*, *p*, *n*₁, *n*₂, ……*n*_k等(*k*+2)个变量为独立变量，则式(1-7)为全微分。在此情况下，化学势*μ_i*的定义为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, \Sigma n_j} \quad (1-8)$$

自由能*F*的定义为

$$F = U - TS \quad (1-9)$$

对此，作与求焓的全微分的同样处理，即得

$$dF = -SdT - pdV + \Sigma_i \mu_i dn_i \quad (1-10)$$

选择*T*, *V*, *n*₁, *n*₂, ……*n*_k等为独立变量，则式(1-10)为全微分，而化学势*μ_i*的定义为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \Sigma n_j} \quad (1-11)$$

自由能 G 的定义为

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (1-12)$$

进行与上面两函数相同的处理即得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-13)$$

选择 $T, P, n_1, n_2, \dots, n_i$ 为独立变量, 则式 (1-13) 为全微分, 而化学势 μ_i 的定义为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \quad (1-14)$$

式 (1-5), (1-7), (1-10) 和 (1-13) 都是开放体系的热力学基本公式。

应该注意到, 式 (1-4), (1-8), (1-11) 和 (1-14) 的化学势定义是不同的, 但从它们的导出过程可以看到

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \Sigma n_j} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \quad (1-15) \end{aligned}$$

在由热力学函数求化学势时, 对于各个定义所规定的条件必须严格遵守。

由基本公式 (1-5), (1-7), (1-10) 和 (1-13), 可以很容易地得到如下一组关系

$$\begin{aligned} T &= \left(-\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \Sigma n_i} \\ &= \left(-\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, \Sigma n_i} \quad (1-16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -P &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \Sigma n_i} \\
 &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \Sigma n_i}
 \end{aligned} \tag{1-17}$$

$$\begin{aligned}
 V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \Sigma n_i} \\
 &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \Sigma n_i}
 \end{aligned} \tag{1-18}$$

$$\begin{aligned}
 -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \Sigma n_i} \\
 &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \Sigma n_i}
 \end{aligned} \tag{1-19}$$

根据基本公式的全微分性质，又可得到如下的一组关系

$$\begin{aligned}
 &\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \Sigma n_i} \\
 &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, \Sigma n_i}
 \end{aligned} \tag{1-20}$$

$$\begin{aligned}
 &\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, \Sigma n_i} \\
 &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P, \Sigma n_i}
 \end{aligned} \tag{1-21}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \Sigma n_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \Sigma n_i} \tag{1-22}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, \Sigma n_i} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, \Sigma n_i} \quad (1-23)$$

这一组关系叫做Maxwell关系。Maxwell关系还包括其他一些类似的公式，这里不一一加以列举。应用Maxwell关系，可以将一个难于测量的物理量转换为一个容易进行测量的物理量，因而是重要的。

§ 2 偏摩尔数量和Gibbs—Duhem关系

如前所述，一个含有 k 个组分的、处于平衡态的均相开放体系，如果选定温度 T ，压力 P ，各物质的摩尔数 $n_1, n_2, \dots, n_i$ 等 $(k+2)$ 个变量为独立变量，则体系的任何一个容量性质将为这 $(k+2)$ 个独立变量所确定。设体系的任意一个容量性质 E ，则

$$E = E(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (1-24)$$

体系经历一个微过程，容量性质 E 的变化由上式的全微分给出，即

$$\begin{aligned} dE = & \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p, \Sigma n_i} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T, \Sigma n_i} dp \\ & + \Sigma_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T, p, \Sigma n_j} dn_i \end{aligned} \quad (1-25)$$

令

$$\overline{E}_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \quad (1-26)$$

叫做偏摩尔数量，把式 (1-25) 改写为

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right) dp + \Sigma_i \overline{E}_i dn_i \quad (1-27)$$

这里略去了偏微商括号外的下标，但应该继续留在我们的记忆中。式 (1-27) 也可以认为是开放体系的基本公式。

对于偏摩尔数量，必须牢记定义式 (1-26) 所规定的条件。如果一个偏微商不符合这个规定的条件，那就不是偏摩尔数量。以化学势为例，只有如下定义

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \Sigma n_j} = \overline{G}_i \quad (1-28)$$

才是偏摩尔数量，可叫做偏摩尔自由焓，而在其他定义时都不是偏摩尔数量。

在恒温恒压条件下， $dT = 0$ ， $dp = 0$ ，式 (1-27) 等号右边的前两项将消失，

$$dE = \Sigma_i \overline{E}_i dn_i \quad (1-29)$$

今在恒温恒压条件下，将 l 个完全相同的体系合并为一个新体系，使得在这个新体系中只需插入隔板就能分成原来的 l 个体系，这也就是将一个原来的体系简单地扩大 l 倍。由于这是一个简单的合并过程，新体系的强度性质与原来的各个体系相同，而容量性质的值则将增加为原来的单个体系的 l 倍。

偏摩尔数量 $\overline{E}_i$ 是一个强度性质， E 为容量性质，故体系扩大 l

倍, $dE = (l-1)E$, $dn_i = (l-1)n_i$, 由式 (1-29) 即可得到

$$E = \sum_i n_i \overline{E_i} \quad (1-30)$$

这个关系表明偏摩尔数量具有加合性。如果所讨论的容量性质是自由焓, 则

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (1-31)$$

表明体系的自由焓是体系中各物质的化学势及其摩尔数的乘积的总和。

将式 (1-30) 的等号两边进行微分, 得到

$$dE = \sum_i n_i d\overline{E_i} + \sum_i \overline{E_i} dn_i \quad (1-32)$$

将此结果与式 (1-27) 相比较, 就得到

$$\frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial p} dp - \sum_i n_i d\overline{E_i} = 0 \quad (1-33)$$

这就是众所周知的Gibbs关系。Gibbs关系表明体系只能有 $(k+1)$ 个独立的强度变数。如果任意地选取体系的 $(k+2)$ 个强度性质, 则在这 $(k+2)$ 个强度性质之间, 必定存在着一个一定的关系, 使得其中至少有一个性质不是独立的变数。

在恒温恒压条件下, $dT = 0$, $dp = 0$, 由式 (1-33) 得到

$$\sum_i n_i d\overline{E_i} = 0 \quad (1-34)$$

这个关系叫做Gibbs-Duhem关系。在实际应用时, Gibbs-Duhem关系常表为其它形式。

偏摩尔数量仍然是 $T, P, n_1, n_2, \dots, n_i$ 的函数, 故偏摩尔数量在微过程中的变化应为

$$d\overline{E_i} = \frac{\partial \overline{E_i}}{\partial T} dT + \frac{\partial \overline{E_i}}{\partial p} dp + \sum_j \frac{\partial \overline{E_i}}{\partial n_j} dn_j \quad (1-35)$$

在恒温恒压条件下, $dT=0$, $dp=0$

$$d\overline{E}_i = \Sigma_j \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n_j} dn_j \quad (1-36)$$

根据式 (1-34), 就得到

$$\Sigma_i n_i \Sigma_j \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n_j} dn_j = 0 \quad (1-37)$$

经过变换之后可得

$$\Sigma_j \left[\Sigma_i n_i \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n_j} \right] dn_j = 0 \quad (1-38)$$

而 $dn_j \neq 0$, 故只能是

$$\Sigma_i n_i \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n_j} = 0 \quad (1-39)$$

这是Gibbs-Duhem关系的又一表达形式。以 $\Sigma_i n_i$ 除式(1-39)的分子和分母, 得到

$$\Sigma_i X_i \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial X_j} = 0 \quad (1-40)$$

这也是Gibbs-Duhem关系。又从全微分的性质可以知道

$$\frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \overline{E}_j}{\partial n_i} \quad (1-41)$$

故式 (1-39) 可化为另一形式

$$\Sigma_i n_i \frac{\partial \overline{E}_j}{\partial n_i} = 0 \quad (1-42)$$

以 $\Sigma_i n_i$ 除分子和分母得到

$$\sum_i X_i \frac{\partial \bar{E}_i}{\partial X_i} = 0 \quad (1-43)$$

式 (1-42) 和 (1-43) 也是Gibbs-Duhem关系。式(1-39) 以下的几种Gibbs-Duhem关系表达形式是在实际工作中经常使用的。

设所讨论的偏摩尔数量是化学势，则根据上面的讨论，可得到如下的一组关系

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1-44)$$

$$\sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = 0 \quad (1-45)$$

$$\sum_i X_i \frac{\partial \mu_i}{\partial X_j} = 0 \quad (1-46)$$

$$\sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = 0 \quad (1-47)$$

$$\sum_i X_i \frac{\partial \mu_i}{\partial X_i} = 0 \quad (1-48)$$

这些关系也是Gibbs-Duhem关系，是我们经常用到的表达形式。

§ 3 溶液中各组分的化学势

根据复相平衡条件，当两相达到平衡的，一物质在两相中的化学势相等

$$\mu_i^* = \mu_i \quad (1-49)$$

因此，溶液中任何一个组分*i*的化学势 μ_i 可以用平衡气相中组分*i*的化学势 μ_i^g 来代替。设*i*组分在平衡气相中的逸度为 f_i ，则

$$\mu_i^l = \mu_i^g = \mu_i^*(T) + RT \ln f_i \quad (1-50)$$

对于溶液，这个化学势等温式在使用中并不方便。因此，常选择*i*组分在溶液中的某个一定的状态作为标准来与其他状态作比较，这个选作标准的状态就叫做标准态。标准态可以是实际上能够存在的状态，也可以是实际上不能存在的假想状态。

设*i*组分在标准态时的逸度为 f_i^* ，则*i*组分在标准态时的化学势 $\mu_i^*(T, p)$ 为

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^*(T) + RT \ln f_i^* \quad (1-51)$$

而*i*组分在任一状态时的化学势 μ_i 已由式(1-50)给出， μ_i 和 $\mu_i^*(T, p)$ 之差为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln (f_i / f_i^*) \quad (1-52)$$

令

$$a_i = f_i / f_i^* \quad (1-53)$$

叫做溶液中*i*组分的活度，则式(1-52)可以改写为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i \quad (1-54)$$

$\mu_i^*(T, p)$ 在一定温度和一定压力下有一定值，但必须确定标准态才能使它有确定的值。活度 a_i 与所确定的标准态以及溶液组成的表示法有关。因此，在没有选定标准态和溶液组成表示法时，式(1-54)的含义是不明确的。

对于溶液组成表示法和标准态的选择，一般采取下述四种方式，或称之为四种规定。

规定I：用摩尔分数 X_i 表示溶液中*i*物质的含量，定义活