

·教学·

现代高分子物理课程漫谈：高分子共混物相平衡

黄玮玲 张御辰 李剑锋* 刘一新*

(复旦大学高分子科学系, 聚合物工程国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 相变理论和相图是高分子物理课程教学中的一个重点, 但同时也是一个难点。本文对高分子物理教材中对高分子共混物的相平衡推导过程进行了补充和推广, 同时提出了一种更为普适的相平衡推导方法, 从教材中经典的二元简单体系出发, 推广至多组分复杂体系, 能够帮助学生深入理解相变理论中更为底层的逻辑关系, 并为学生搭建起课程理论学习与实际研究应用之间的桥梁。

关键词: 高分子共混物; 相平衡; 自由能; 化学势

On the Teaching of Modern Polymer Physics: Phase Equilibrium of Polymer Blends

HUANG Wei-ling, ZHANG Yu-chen, LI Jian-feng*, LIU Yi-Xin*

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Phase transition theory and phase diagrams are essential but challenging topics in polymer physics courses. This paper provides supplementary and extended derivations of phase equilibrium for polymer blends found in typical polymer physics textbooks and presents a novel method for analyzing phase equilibrium in multi-component complex systems. This approach helps students to deepen their understanding of the underlying logical relationships in phase transition theory, and to bridge the gap between theoretical knowledge in textbooks and practical research.

Keywords: Polymer blends; Phase equilibrium; Free energy; Chemical potential

引用: 黄玮玲, 张御辰, 李剑锋, 刘一新. 现代高分子物理课程漫谈: 高分子共混物相平衡. 高分子通报, 2024, 37(6), 829–835

Citation: Huang, W. L.; Zhang, Y. C.; Li, J. F.; Liu, Y. X. On the teaching of modern polymer physics: phase equilibrium of polymer blends. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(6), 829–835

在 高 分 子 物 理 相 关 课 程 中, 高 分 子 共 混 物 的 相 平 衡 的 推 导 是 授 课 过 程 中 的 一 个 重 点。高 分 子 共 混 物 的 教 学 包 括 两 个 方 面: 一 是 高 分 子 共 混 物 的 基 础 概 念 的 介 绍, 包 括 高 分 子 共 混 物 的 相 容 性、嵌 段 共 聚 物 的 微 相 分 离 等; 另 一 部 分 则 是 对 高 分 子 共 混 物 的 相 平 衡 的 推 导。然 而 现 行 高 分 子 物 理 教 材 中, 介 绍 高 分 子 共 混 物 相 平 衡 这 一 概 念 时,

大 多 以 二 元 体 系 的 高 分 子 共 混 物 两 种 无 规 相 的 共 存 为 例 进 行 讲 解, 对 自 由 能 的 计 算 分 析 往 往 依 赖 只 适 用 于 针 对 以 上 例 子 的 简 化 方 法, 这 虽 然 易 于 学 习 与 掌 握, 但 却 限 制 了 学 生 对 底 层 物 理 概 念 的 理 解, 并 严 重 影 响 了 应 用 这 些 理 论 解 决 实 际 问 题 的 能 力。当 学 生 在 科 研 中 接 触 更 为 复 杂 的 体 系 时, 会 产 生 一 种 割 裂 感, 发 现 课 程 教 学 中 的 推 导 方 法

2023-12-18 收稿, 2023-12-28 录用, 2024-04-07 网络出版

* 通信联系人: 李剑锋, E-mail: lijf@fudan.edu.cn; 刘一新, E-mail: lyx@fudan.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.377

并不完全适用。例如，是否所有二元体系共混物的自由能均为一条连续光滑的曲线？遇到自由能没有明确解析表达式的体系，如何得到其两相共存条件？本文从物理化学的基本概念入手，通过引入一种普适的推导方法，将二元、三元乃至更多元的复杂体系的相平衡推导方法包含在一个框架内，从而使学生能够对高分子共混物相平衡的概念有一个更为清晰的认识，并且能够自然地将课堂教学的知识体系迁移到科研场景中去，起到教学与研究的衔接作用。

一些高分子共混物在某温度范围内能够互容或者部分互容，像高分子溶液一样，有溶解曲线，称两相共存线(binodal curve)或相平衡线。为了使教学更直观，在分子物理课堂上讲解高分子共混物相平衡的概念时，往往都以二元体系的高分子共混物两种无规相的共存为例^[1]。在该特例中，两组分发生宏观相分离，两无规相的自由能由一个共有的方程来描述，因此呈现在图1和图2中的是一条连续、光滑的自由能曲线。

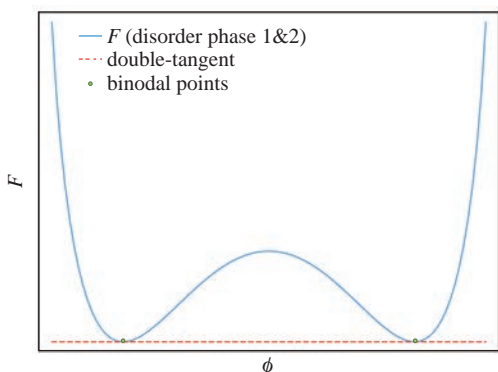


图1 对称高分子共混物自由能曲线示意图 ($\chi_N=2.4$, 组分A, B 链长比 $\alpha=1:1.1$)

Figure 1 Free energy curve for a symmetrical polymer blend ($\chi_N=2.4$, component A, B with chain length ratio $\alpha=1:1.1$)

回顾教材中高分子共混物的相平衡的推导过程，Rubinstein^[2]在其著作中通过构建与分析自由能曲线示意图来描述高分子共混物的相分离行为。以两组分高分子共混物为例，其混合自由能可以由Flory-Huggins理论给出如下解析表达式：

$$\Delta\bar{F}_{\text{mix}} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \right] \quad (1)$$

式中 ϕ 为两组分高分子混合物中组分A的摩尔体积分， $1-\phi$ 表示另一组分B的摩尔体积分， N_A , N_B 分别为两组分各自的链段数， χ 为Flory-

Huggins作用参数^①。

对于两组分体系来说，相平衡判据之一是公切线法则：存在一条唯一的公切线使得在自由能曲线上产生两个公切点，并同时满足相平衡时化学势相等的条件。Rubinstein教材中给定的判定条件如下：

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{F}_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi'} = \left(\frac{\partial \Delta\bar{F}_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi''} \quad (2)$$

其中 ϕ' 、 ϕ'' 表示组分A在 α 、 β 两个平衡相中的体积分。然而事实上，上述条件并不足以确定一条唯一的公切线，因为缺少两点连线的斜率要与两公切点的斜率均相等这一条件。单纯将两个斜率相等的点作连线，不一定是公切线。以上判定条件可补充为如下完整形式：

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{F}_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi'} = \left(\frac{\partial \Delta\bar{F}_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi''} = \frac{\Delta\bar{F}_{\text{mix}}(\phi') - \Delta\bar{F}_{\text{mix}}(\phi'')}{\phi' - \phi''} \quad (3)$$

上式中高分子共混物的混合自由能关于组分A的摩尔体积分的偏导为：

$$\frac{\partial \Delta\bar{F}_{\text{mix}}}{\partial \phi} = kT \left[\frac{\ln \phi}{N_A} + \frac{1}{N_A} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_B} - \frac{1}{N_B} + \chi(1-2\phi) \right] \quad (4)$$

Rubinstein在其著作中以 $N_A=N_B=N$ 的对称高分子共混物为例，如果把 $\Delta\bar{F}_{\text{mix}}$ 看作 ϕ 的函数，当 χ 大于某一临界值 χ_c 时， $\Delta\bar{F}_{\text{mix}}(\phi)$ 在 $[0,1]$ 区间有两个极小值，且对于对称高分子共混物，曲线的两个自由能能量最低点又恰好是该函数曲线的公切线的切点，其公切线是水平的：

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{F}_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi'} = \left(\frac{\partial \Delta\bar{F}_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right)_{\phi=\phi''} = kT \left[\frac{\ln \phi}{N} + \frac{\ln(1-\phi)}{N} + \chi(1-2\phi) \right] = 0 \quad (5)$$

通过求解上述方程可得两个公切点，即两相共存点(binodal points)。

对于 $N_A \neq N_B$ 的非对称高分子共混物，典型的自由能曲线及其公切线如图2所示。

^①出于尊重教材，本小节采用了与Rubinstein教材一致的角标，后面为保持推导的系统性和完整性，我们采用了另一套角标注释，若与本小节有冲突之处会进行补充说明。

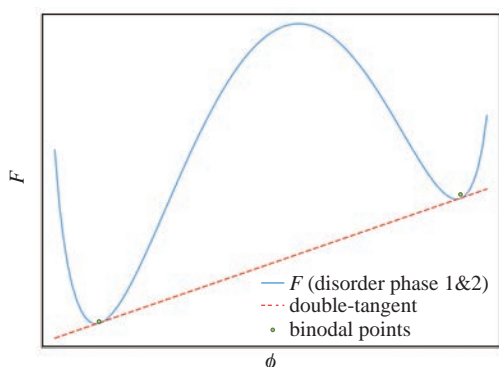


图2 非对称高分子共混物自由能曲线示意图 ($\chi_N=2.4$, 组分 A, B 链长比 $\alpha=1:1.4$)

Figure 2 Free energy curve for an asymmetric polymer blend ($\chi_N=2.4$, component A, B with chain length ratio $\alpha=1:1.4$)

此时公切线的斜率不再为0, 可通过求解上述两相共存判定条件所列的非线性方程组求得两相共存点。

然而对于教材中给出的上述例子的相平衡推导过程, 容易使初次在高分子物理课堂上接触到高分子共混物相平衡概念的学生产生误解, 认为任何两相共存体系的两个相的自由能均可由同一条连续光滑的曲线描述。而实际研究中, 大多数情况并非如此。以含嵌段共聚物的高分子共混物为例, 热力学不相容的两种嵌段将导致嵌段共聚物发生微观相分离, 形成各种有序相, 如层状相、双螺旋相、柱状相和各种球状相等。而由于体系是多组分的, 这些有序相之间以及有序相和无规相之间还能形成两相或多相共存(即发生宏观相分离)。不同有序相遵循不同的自由能规律, 因此, 两种不同有序相或一种有序相和一种无规相的自由能曲线将不能由一个共有的方程来描述, 即它们之间不再形成一条光滑的曲线, 而是由两条光滑曲线所构成。

一般情况下的两相共存体系的自由能曲线及其公切线如图3所示。事实上这才是两相共存问题的普遍情况, 而高分子共混物两种无规相的共存只是一个特例。学生在学习这部分内容时, 如果只是简单地记住了“一条连续的自由能曲线上的公切线在自由能曲线上同时产生两个公切点即为两相共存点”这样的口诀, 那就如同在自己的大脑中设置了一个有限的框架, 限制了深入思考探索高分子共混物中存在的复杂的相分离情况, 当学生真正身临科研场景, 难以沿用课堂中获得的关于相平衡推导的知识。针对这一问题, 我们

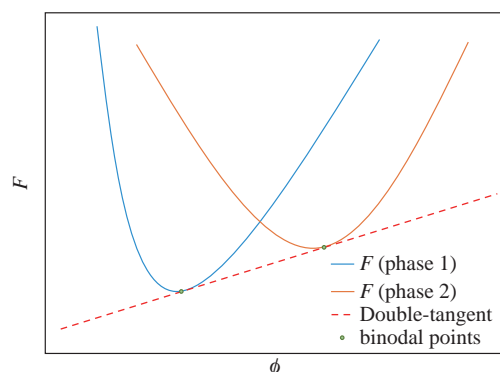


图3 微相分离时自由能曲线示意图

Figure 3 Schematic illustration of the free energy curve during microphase separation

提出一种更为普适性的高分子共混物相平衡的推导方法, 它不仅适用于教材中经典的二元简单体系, 更适用于多组分复杂体系, 如此以来能够帮助学生轻松应对关于高分子共混物复杂体系的相平衡的推导问题。

1 两组分高分子共混物的相平衡

在物理化学中, 相平衡的判据之一是同一组分在不同相中的化学势是否相等, 其中化学势是自由能对组分摩尔数的偏导数。而在 Rubinstein 所著的教材中, 则选用自由能对摩尔体积分数的偏导数是否相等作为相平衡判据。这会使学生产生误解, 认为化学势同样也可表达为自由能对摩尔体积分数的偏导数。事实上这个量和化学势是有区别的, 至于这个量的相平衡判据为何与化学势得到的相平衡判据相同则需要被严格证明。我们从物理化学的基本概念出发, 完整地推导出上述结论。在后续小节中我们利用这个推导过程的可扩展性, 将其推广到三组分以及多组分体系的两相共存问题中。

1.1 两相共存判据

根据物理化学中对相平衡的描述, 在平衡状态下, 无论体系存在多少相, 不同相中同种物质的化学势都是相同的。在混合物中, 第 i 个组分的化学势定义为自由能对该组分粒子数的变化率, 即在其他组分的摩尔数保持不变的情况下, 自由能对组分 i 的摩尔数的偏导数^[3]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_l \quad (6)$$

其中 n_i 表示混合物中的第 i 个组分的物质的量, 下

角标 I 表示在其他组分物质的量保持不变的情况下求偏导。^②

本小节以两组分共混物为例, 考虑一个由组分 1, 组分 2 两种高分子组成的高分子共混物, 体系的混合自由能可以表示为以组分 1 和组分 2 的摩尔数为自变量的函数 $F(n_1, n_2)$ 。假设分相后形成 α 和 β 两个富集相, 那么两相的自由能可以分别表示为 $F^\alpha = F(n_1^\alpha, n_2^\alpha)$ 和 $F^\beta = F(n_1^\beta, n_2^\beta)$ 。两相平衡时, 组分 1 和组分 2 在 α, β 两相中的化学势分别相等, 即:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (7)$$

将上式中两个等式相减可得:

$$\mu_1^\alpha - \mu_2^\alpha = \mu_1^\beta - \mu_2^\beta \quad (8)$$

上式表明等式两边的量在两相中也分别相等。这里我们把这个量定义为约化化学势, 它表示以某组分为参考(此例中以组分 2 为参考)的相对化学势大小:

$$\tilde{\mu}_1 \equiv \mu_1 - \mu_2 \quad (9)$$

于是(8)式也可写为:

$$\tilde{\mu}_1^\alpha = \tilde{\mu}_1^\beta \quad (10)$$

此外, 若约化化学势为已知, 则可以利用约化化学势求出化学势:

$$\mu_1 = \tilde{\mu}_1 + \mu_2 \quad (11)$$

实际研究中, 为了计算的通用性同时更方便操作, 我们倾向于选择无量纲的摩尔体积分数 ϕ 为自变量, 此时可将体系的混合自由能记为:

$$\tilde{F}(\phi_1, \phi_2) = \frac{1}{n} F(n_1, n_2) \quad (12)$$

其中 $n = n_1 + n_2$, 于是有 $\phi_1 = \frac{n_1}{n}$, $\phi_2 = \frac{n_2}{n}$, 且 $\phi_1 + \phi_2 = 1$, 因此 ϕ_1 和 ϕ_2 不是彼此独立的变量。根据文献^[4], 两相共存时下式成立:

$$\tilde{F}^\alpha - \tilde{F}^\beta = \sum_{i=1}^2 \mu_i (\phi_i^\alpha - \phi_i^\beta) \quad (13)$$

将式(10)代入上式并化简可得:

$$\begin{aligned} \tilde{F}^\alpha - \tilde{F}^\beta &= (\tilde{\mu}_1 + \mu_2)(\phi_1^\alpha - \phi_1^\beta) + \mu_2(\phi_2^\alpha - \phi_2^\beta) \\ &= \tilde{\mu}_1(\phi_1^\alpha - \phi_1^\beta) \end{aligned} \quad (14)$$

由此可见, 以摩尔分数为自变量的自由能曲线中公切线的斜率的物理意义即为两相平衡时组

分 1 的约化化学势 $\tilde{\mu}_1$, 即:

$$\tilde{\mu}_1 = \frac{\tilde{F}^\alpha - \tilde{F}^\beta}{\phi_1^\alpha - \phi_1^\beta} \quad (15)$$

式(10)和式(15)给出了以摩尔分数为自变量的两相共存判据: 两组分在两相中的约化化学势分别相等且等于以摩尔体积分数为自变量的自由能曲线的公切线的斜率。这个书写形式和 Rubinstein 所采用的两相共存判据类似。

$$\tilde{\mu}_1^\alpha = \tilde{\mu}_1^\beta = \frac{\tilde{F}^\alpha - \tilde{F}^\beta}{\phi_1^\alpha - \phi_1^\beta} \quad (16)$$

对比 Rubinstein 所采用的两相共存判据即(3)式可知, 若(3)式成立, 那么在两组分体系中, 以组分 1 的摩尔体积分数为自变量的自由能的导数即为该组分的约化化学势 $\tilde{\mu}_1$ 。这是一个非常重要的推论, 我们将在下节证明。

仔细观察式(14)可以发现, 如果将与 α 相相关的项移至等式左边, 而将与 β 相相关的项移至等式右边, 则可定义如下物理量:

$$\tilde{F}_g \equiv \tilde{F} - \tilde{\mu}_1 \phi_1 \quad (17)$$

事实上这个物理量就是巨正则系综自由能。利用(14)式可实现正则系综和巨正则系综中的两种自由能之间的相互转换。与基于公切线形式的两相共存判据等价, 两相的 \tilde{F}_g 相等也是一种两相共存的判据。由于两相共存时, 两相的约化化学势相等, 同时两相的 \tilde{F}_g 也相等, 因此两相共存判据也可以表达为 $\tilde{F}_g - \tilde{\mu}$ 曲线的交点正是它们的两相共存点, 如图 4 所示。

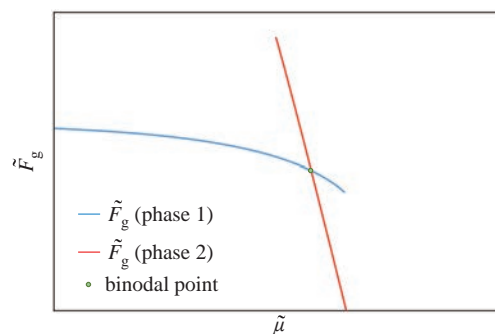


图 4 巨正则系综中确定两相共存点的方式 ($\chi_N=2.4$, 组分 A, B 链长比 $\alpha=1:1.4$)

Figure 4 Determination of the coexistence point in the grand canonical ensemble ($\chi_N=2.4$, component A, B with chain length ratio $\alpha=1:1.4$)

1.2 化学势与约化化学势

由上一小节可知, 对于以摩尔分数为自变量

^②从本节内容开始, 将把高分子共混物中的组分记作的角标形式, 为讨论多组分情况时方便求和, 与教材中采用 A, B 等字母表示组分的角标有所区别。

的体系,约化化学势才是更为直观的研究相平衡的物理量。下面我们推导如何从正则系综自由能出发计算约化化学势。根据链式法则,可将两组分高分子共混物中组分1的化学势表示为:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left[\frac{\partial(n\tilde{F})}{\partial n_1} \right]_{n_2} = \left(\frac{\partial n}{\partial n_1} \right)_{n_2} \tilde{F} + n \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial n_1} \right)_{n_2} \\ &= \left(\frac{\partial n}{\partial n_1} \right)_{n_2} \tilde{F} + n \left[\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_1} \right)_{\phi_2} \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} + \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_2} \right)_{\phi_1} \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

上式中 $\frac{\partial n}{\partial n_1} = 1$, $\left(\frac{\partial \phi_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{\phi_2}{n}$, 以及 $\left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = -\frac{\phi_2}{n}$, 代入上式并整理得组分1的化学势:

$$\mu_1 = \tilde{F} + \phi_2 \left[\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_1} \right)_{\phi_2} - \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_2} \right)_{\phi_1} \right] \quad (19)$$

同样地,组分2的化学势:

$$\mu_2 = \tilde{F} + \phi_1 \left[\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_2} \right)_{\phi_1} - \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_1} \right)_{\phi_2} \right] \quad (20)$$

根据约化化学势 $\tilde{\mu}_i$ 的定义,将(19)、(20)两式相减,发现约化化学势:

$$\tilde{\mu}_1 = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_1} \right)_{\phi_2} - \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_2} \right)_{\phi_1} \quad (21)$$

我们将在下节证明,这种计算约化化学势的方法可推广至多组分体系。上式中,虽然 ϕ_1 和 ϕ_2 相互约束,但等式右边第一项和第二项的偏导均是在固定某一组分摩尔分数的前提下进行求解的。为了简化记号,定义变量 γ 如下:

$$\gamma_i \equiv \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_j} \quad (i, j = 1, 2, j \neq i) \quad (22)$$

与约化化学势类似,我们将在下节介绍如何将 γ 的定义拓展至多组分体系。由此,约化化学势可方便地写为:

$$\tilde{\mu}_1 = \gamma_1 - \gamma_2 \quad (23)$$

式(22)给出了计算 γ 的一般形式,若正则系综自由能 \tilde{F} 有解析表达式,就可以通过该式求得 γ 的解析形式。下面以由均聚物组成的两组分高分子共混物体系为例,给出如何通过 \tilde{F} 求 γ 和 $\tilde{\mu}$ 。根据 Flory-Huggins 理论,有:

$$\tilde{F}(\phi_1, \phi_2) = \frac{\phi_1}{\alpha_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{\alpha_2} \ln \phi_2 + \chi N \phi_1 \phi_2 \quad (24)$$

其中 $\alpha_i = \frac{N_i}{N}$ 为第 i 组分的链长(聚合度)与参考链长的比值。根据(22)式,易得:

$$\gamma_1 = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_1} \ln \phi_1 + \chi N \phi_2 \quad (25)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_2} \ln \phi_2 + \chi N \phi_1 \quad (26)$$

将上述 γ_i 和 $\phi_2 = 1 - \phi_1$ 代入(23)式并化简后可得 $\tilde{\mu}_1$:

$$\tilde{\mu}_1 = \frac{1}{\alpha_1} \ln \phi_1 - \frac{1}{\alpha_2} \ln(1 - \phi_1) + \chi N(1 - 2\phi_1) + \frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \quad (27)$$

上述求约化化学势的方法简洁明了,并且可自然地推广到多组分体系,具体方法将在下一小节介绍。作为对比,我们回顾一下教材中应用较广的化学势计算方法,一般将两组分体系自由能写为单变量形式:

$$\hat{F}(\phi_1) = \frac{\phi_1}{\alpha_1} \ln \phi_1 + \frac{1 - \phi_1}{\alpha_2} \ln(1 - \phi_1) + \chi N \phi_1(1 - \phi_1) \quad (28)$$

由于上式已经包含了组分1和组分2的约束关系,为了与 \tilde{F} 以示区别,我们将该自由能符号写为 \hat{F} 。约化化学势即为 \hat{F} 对 ϕ_1 一阶导数:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_1 &= \frac{d\hat{F}}{d\phi} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_1} \ln \phi_1 + \frac{1}{\alpha_2} [1 + \ln(1 - \phi_1)] \cdot (-1) + \\ &\quad \chi N(1 - \phi_1) + \chi N \phi_1 \cdot (-1) \\ &= \frac{1}{\alpha_1} \ln \phi_1 - \frac{1}{\alpha_2} \ln(1 - \phi_1) + \chi N(1 - 2\phi_1) + \frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \end{aligned} \quad (29)$$

可见,用传统方式进行求导,整个过程较为繁琐,尤其在三组分甚至多组分高分子共混物体系中,其计算复杂程度将大幅上升。此外,由于此方法仅适用于自由能具有明确的解析表达式的情况,学生无法直接将这种方法迁移到其他更为复杂的体系中,例如在含嵌段共聚物的高分子共混物相分离体系中,有序相的自由能不再具有解析表达式,此时求约化化学势采用先计算 γ 的方法将具有不可比拟的优势。

2 多组分高分子共混物的两相平衡

在本节我们试图将上一节中关于两组分体系相平衡的推导过程拓展到多组分体系。仿照两组

分体系, 通过计算 γ_i 求得约化化学势 $\tilde{\mu}_i$, 从而达到简化计算的效果。

2.1 约化化学势的计算方法

我们仍沿用上一节的记号, 体系的混合自由能可以写成两种形式, 一种是以摩尔数 n 为自变量的函数 F , 另一种是以摩尔体积分 ϕ 为自变量的函数 \tilde{F} , 它们分别对应了化学势和约化化学势。 n_c 元体系中第1个组分的化学势可表达为:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{I_1} = \tilde{F} + n \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_i} \right)_{\tilde{I}_i} \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial n_1} \right)_{I_1} \\ &= \tilde{F} + (1 - \phi_1) \gamma_1 - \sum_{i=2}^{n_c} \phi_i \gamma_i\end{aligned}\quad (30)$$

其中, 下角标 $I_1 = \{n_j | j = 2, 3, \dots, n_c\}$ 和 $\tilde{I}_i = \{\phi_j | j = 1, 2, \dots, n_c, j \neq i\}$, 均表示在求偏导时将集合中元素视为常量。和两组分体系中的推导类似, 上式的推导中运用了链式法则, 其中应用了 $\left(\frac{\partial \phi_i}{\partial n_1} \right)_{I_1} = \frac{1 - \phi_i}{n}$, $\left(\frac{\partial \phi_i}{\partial n_1} \right)_{\tilde{I}_i} = -\frac{\phi_i}{n}$ ($i = 2, 3, \dots, n_c$), 并且引入了如下定义式:

$$\gamma_i \equiv \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \phi_i} \right)_{\tilde{I}_i} \quad (31)$$

可见, 多组分体系的 γ_i 确实是两组分体系的一个自然拓展。利用 $\sum_{i=2}^{n_c} \phi_i = 1 - \phi_1$, 也可将(30)式改写为如下更为对称的形式:

$$\mu_1 = \tilde{F} + \sum_{i=1}^{n_c} (\gamma_i - \gamma_i) \phi_i \quad (32)$$

类似地, 我们也可得到 n 元体系中第 i 个组分的化学势:

$$\mu_i = \tilde{F} + \sum_{j=1}^{n_c} (\gamma_i - \gamma_j) \phi_j \quad (33)$$

特别地, 当 $i = n_c$ 时:

$$\mu_{n_c} = \tilde{F} + \sum_{j=1}^{n_c} (\gamma_{n_c} - \gamma_j) \phi_j \quad (34)$$

注意, 为了形式统一, 在以上三式中, 我们均保留了两个角标相同的 γ 相减为0的项。仿照1.1小节定义约化化学势的做法, 我们选取第 n_c 个组分的化学势为参考, 那么其他组分的约化化学势为:

$$\tilde{\mu}_i \equiv \mu_i - \mu_{n_c} \quad (35)$$

根据上式, 第 n_c 个组分的约化化学势为0。将(33)式和(34)式代入上式并简化可得约化化学势与 γ_i 之间的关系式:

$$\tilde{\mu}_i = \gamma_i - \gamma_{n_c} \quad (36)$$

上式是一个非常重要的表达式, 它告诉我们第 i 组分的约化化学势仅和 γ_i 及 γ_{n_c} 有关, 这极大地简化了多组分体系中求解约化化学势的复杂度。结合(34)、(35)和(36)式, 我们还可方便地仅通过 \tilde{F} 和 γ_i 计算任意组分的化学势。

2.2 两相共存判据

由于约化化学势是某组分的化学势减去某一参考化学势的相对值, 两相共存时, 组分 i 在 α, β 两个相中的约化化学势依旧相等:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta = \tilde{\mu}_i \quad (37)$$

与两组分体系类似, 在相平衡时, n_c 组分的高分子共混物会形成一个在 n_c 维空间中的 $n_c - 1$ 维超平面^[4]:

$$F^\alpha - F^\beta = \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i (n_i^\alpha - n_i^\beta) \quad (38)$$

等式两边同时除以 n , 并进行如下化简:

$$\begin{aligned}\tilde{F}^\alpha - \tilde{F}^\beta &= \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i (\phi_i^\alpha - \phi_i^\beta) = \\ &= \sum_{i=1}^{n_c-1} (\tilde{\mu}_i + \mu_{n_c}) (\phi_i^\alpha - \phi_i^\beta) + \mu_{n_c} (\phi_{n_c}^\alpha - \phi_{n_c}^\beta) = \\ &= \sum_{i=1}^{n_c-1} \tilde{\mu}_i (\phi_i^\alpha - \phi_i^\beta) + \mu_{n_c} \sum_{i=1}^{n_c} (\phi_i^\alpha - \phi_i^\beta) = \\ &= \sum_{i=1}^{n_c-1} \tilde{\mu}_i (\phi_i^\alpha - \phi_i^\beta) + \mu_{n_c} \left(\sum_{i=1}^{n_c} \phi_i^\alpha - \sum_{i=1}^{n_c} \phi_i^\beta \right) = \\ &= \sum_{i=1}^{n_c-1} \tilde{\mu}_i (\phi_i^\alpha - \phi_i^\beta)\end{aligned}\quad (39)$$

上式与式(37)结合即是多组分高分子共混物中两相共存的判据。

通过重排式(39), 也可方便地得到巨正则系综自由能的表达式, 如下:

$$\tilde{F}_g \equiv \tilde{F} - \sum_{i=1}^{n_c-1} \tilde{\mu}_i \phi_i \quad (40)$$

显然, 在多组分高分子共混物体系中, 基于巨正则系综自由能, 依旧能够沿用上一节提出的两组分体系的类似的两相共存判据, 即两相共存时, 各组分的巨正则系综自由能 \tilde{F}_g 与约化化学势 $\tilde{\mu}_i$ 在两相中分别相等。

3 结语

在分子物理相关课程的教学过程中, 我们发现学生对高分子共聚物相平衡的特征的认识较为抽象, 并且在学完整个高分子的多组分体系

模块后,未能将其与实际应用场景中的多组分高分子共聚物相平衡的推导关联起来,学习效果不太理想。本文提出了一种推导多组分高分子共混物体系相平衡的一般方法。通过此方法得到一个两相共存的新判据,能够巧妙地求解高分子共混物微观相分离形成的有序相的相平衡状态。此外,该方法中引入的独立变量 χ_i 可作为一个简便计算的工 具,将其与约化化学势建立的关系可用于求解复杂体系的多相平衡问题。该方法能够将教材中现有的简单二元体系的相平衡分析推广到更为复杂的多元体系,搭建从课程理论到实际研究的桥梁,以期解除学生学习过程中迁移知识点时遇

到的困惑,帮助学生理解相变理论中更深层次的关系及其更广泛的应用,取得较好的学习效果。

参考文献

- 1 何曼君,张红东,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 3版. 上海:复旦大学出版社, 2007, 90–102.
- 2 Rubinstein M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*. Oxford, UK: Oxford University Press, 2003, 137–196.
- 3 Atkins, P. W.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*. 10th ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2014.
- 4 Emelianenko, M.; Liu, Z. K.; Du, Q. A new algorithm for the automation of phase diagram calculation. *Comput. Mater. Sci.*, 2006, 35(1), 61–74.