

ДИСКУССИИ

УДК 541.64:536.7:532.77

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОНЦЕПЦИИ КВАЗИРАСТВОРА
В ТЕРМОДИНАМИКЕ ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ

Голубев В. М., Русанов А. И.

Неограниченную последовательность линейных полимергомологов предложено рассматривать как открытую термодинамическую систему, равновесное состояние которой характеризуется дополнительным параметром – длиной макромолекул. На основе этих представлений получены фундаментальные уравнения для энергии системы, в которых повторяющиеся звенья цепных молекул и концевые группы выступают в качестве независимых компонентов, как и другие вещества, присутствующие в системе. Анализ фазовых равновесий привел к получению известного обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса.

Предложенное в работе [1] строгое определение химических потенциалов звена и концевой группы цепной молекулы как компонентов квазибинарной системы основано на рассмотрении реальных смесей любых двух соседних гомологов. Был рассмотрен и другой способ движения по такому ряду, когда один полимергомолог заменяется другим при неизменном числе молекул. Однако в этом случае в фундаментальных уравнениях вместо химического потенциала концевой группы фигурирует химический потенциал макромолекулы, что уже не отвечает условиям квазиразтвора звеньев и концевых групп. В данной работе предпринято более подробное исследование второго подхода, позволяющего строго описывать как полимергомологи, так и их смеси с другими соединениями в рамках концепции квазиразтвора.

Рассмотрим неограниченную последовательность линейных гомологов как своего рода открытую термодинамическую систему [1]. Состояние этой системы в равновесии наряду с прочими переменными характеризуется дополнительным независимым параметром – длиной цепных молекул, которую определим числом повторяющихся звеньев z в молекуле. Задание этого параметра определяет, какой конкретно полимергомолог имеется в системе. Его количество задается, как обычно, числом молекул. Если помимо полимергомологов в системе присутствуют посторонние вещества (какой угодно природы, в том числе и другие полимеры), то энергия, естественно, будет функцией чисел молекул всех этих веществ. Для достаточно больших z , когда эту длину в гомологическом ряду можно считать непрерывной величиной, общее приращение энергии E в рассматриваемой системе можно записать как

$$dE = T dS - P dV + \mu_N \mathcal{N} dz + \mu d\mathcal{N} + \sum_{i=1}^c \mu_i dm_i, \quad (1)$$

(S и V – энтропия и объем; T и P – абсолютная температура и давление; μ и \mathcal{N} – химический потенциал макромолекул и число их в системе; μ_i и m_i – химический потенциал и число молекул i -го постороннего вещества; c – число таких веществ), а величину

$$\mu_N = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{\partial E}{\partial z} \right)_{S, V, \mathcal{N}, m_i}, \quad (2)$$

следуя работе [1], назовем химическим потенциалом повторяющегося звена.

Уравнение (1) по существу совпадает с аналогичным уравнением Хилла [2, уравнение (10.323)] для взаимодействующих малых систем. Правда, в данном случае z еще не характеризует размер малой системы (макромолекулы), так как помимо звеньев цепи в молекуле имеются концевые группы, но изменение dz при постоянстве количества концевых групп, конечно, отражает изменение размеров молекулы и может считаться аналогичной переменной размера N Хилла. Интегри-

рование (1) при постоянном z дает

$$E = TS - PV + \mu \mathcal{N} + \sum_{i=1}^c \mu_i m_i, \quad (3)$$

откуда получаем аналог уравнение Гиббса – Дюгема

$$d\mu = -\frac{S}{\mathcal{N}} dT + \frac{V}{\mathcal{N}} dP + \mu_N dz - \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^c m_i d\mu_i,$$

в котором

$$\mu_N = \left(\frac{\partial \mu}{\partial z} \right)_{T, P, \mu_i} \quad (4)$$

соответствует предложеному ранее определению [1].

Примем теперь, что радикалы на обоих концах цепной молекулы одинаковы, и подчеркнем еще раз, что величины \mathcal{N} и z суть независимые переменные в гомологическом ряду как термодинамической системе. Воспользуемся очевидными равенствами

$$\mathcal{N} = \frac{n}{2}, \quad z = \frac{2N}{n}, \quad (5)$$

где N и n – число звеньев и концевых групп в системе. Отсюда

$$d\mathcal{N} = \frac{dn}{2}, \quad dz = \frac{1}{\mathcal{N}} dN - \frac{z}{2\mathcal{N}} dn \quad (6)$$

Подставляя соотношения (6) в уравнение (1), перейдем к новым независимым переменным N и n

$$dE = T dS - P dV + \mu_N dN + \mu_n dn + \sum_{i=1}^c \mu_i dm_i \quad (7)$$

$$\mu_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V, n, m_i} \quad (8)$$

$$\mu_n = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S, V, N, m_i} = \frac{1}{2} (\mu - z\mu_N). \quad (9)$$

Величины μ_N в выражениях (2) и (8) в силу равенств (5) идентичны, а новую производную μ_n определим как химический потенциал концевой группы. Из выражения (9) получаем важное соотношение

$$\mu = z\mu_N + 2\mu_n, \quad (10)$$

которое формально совпадает с условием равновесия Гиббса для реакции распада молекулы на свободные звенья и концевые группы. Подстановка формулы (10) в выражение (3) с учетом равенств (5) дает

$$E = TS - PV + \mu_N N + \mu_n n + \sum_{i=1}^c \mu_i m_i, \quad (11)$$

Отсюда видно, что энергия системы – однородная линейная функция числа звеньев и концевых групп. Из формул (7) и (11) получаем уравнение Гиббса – Дюгема в обычной форме

$$S dT - V dP + N d\mu_N + n d\mu_n + \sum_{i=1}^c m_i d\mu_i = 0 \quad (12)$$

Использование выражения (4) вместе с соотношением (10) дает в пределе при $z \rightarrow \infty$ (что равносильно $n \rightarrow 0$) $\mu_n/z \rightarrow 0$. Поэтому для бесконечно длинных цепей величина μ_n в уравнениях (7), (10)–(12) исчезает, и система оказывается состоящей только из одинаковых звеньев макромолекул и других компонентов. Таким образом, уравнения (7), (11) и (12) можно рассматривать как фундаментальные уравнения концепции квазираствора в бесконечном гомологическом ряду при условии $z \gg 1$. Исходя из уравнений (7) и (11) с помощью известного аппарата термодинамики смесей можно попытаться установить другие зависимости между различными термодинамическими функциями полимергомологов. Однако следует иметь в виду, что компоненты квазираствора связаны в цепи, и это накладывает жесткие ограничения при рассмотрении виртуальных перемещений этих квазикомпонентов между частями системы в тех или иных процессах. Это обстоятельство в частности исключает выравнивание химических потенциалов звеньев в существующих фазах полимергомологов при конечных величинах z [1, 3]. То же можно сказать и о случае

нетождественных концевых групп в цепи. Для таких систем величина μ_n представляет собой усредненный химический потенциал концевой группы, ибо эти группы вводятся и удаляются только парами.

Для иллюстрации учета этих особенностей квазираствора рассмотрим применение полученных фундаментальных уравнений для исследования фазовых равновесий с участием полимергомологов. С этой целью поделим уравнение (12), характеризующее внутреннее равновесие любой из фаз, на общее число частиц в фазе

$N+n+\sum_i m_i$. Тогда для простейшего случая двух фаз, α и β , получим

$$s^\alpha dT - v^\alpha dP + x_N^\alpha d\mu_N^\alpha + x_n^\alpha d\mu_n^\alpha + \sum_{i=1}^c x_i^\alpha d\mu_i = 0 \quad (13)$$

$$s^\beta dT - v^\beta dP + x_N^\beta d\mu_N^\beta + x_n^\beta d\mu_n^\beta + \sum_{i=1}^c x_i^\beta d\mu_i = 0, \quad (14)$$

где s и v — средние величины энтропии и объема, приходящиеся на одну частицу; x_N , x_n и x_i — доли звеньев, концевых групп и молекул i -го компонента соответственно. При равновесии величины T , P и μ_i в обеих фазах одинаковы, поэтому верхние индексы у них опущены. Кроме того, при равновесии одинаковы химические потенциалы макромолекул в обеих фазах, или, согласно формуле (10),

$$z\mu_N^\alpha + 2\mu_n^\alpha = z\mu_N^\beta + 2\mu_n^\beta \quad (15)$$

Вычитая уравнение (13) из уравнения (14) и используя соотношение (15), получаем

$$(s^\beta - s^\alpha) dT - (v^\beta - v^\alpha) dP + (x_N^\beta - x_N^\alpha) d\mu_N^\alpha + (x_n^\beta - x_n^\alpha) d\mu_n^\alpha + \sum_{i=1}^c (x_i^\beta - x_i^\alpha) d\mu_i = \\ = \frac{x_n^\beta}{2} (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) dz \quad (16)$$

Характерное для полимеров отсутствие равенства химических потенциалов звеньев цепи в существующих фазах приводит к появлению члена в правой части уравнения (16), отличающего ее от обычных выражений термодинамики растворов. Относя величины μ_i к фазе α и рассматривая все μ_j ($j=i, N, n$) как функции температуры, давления и долей x_j^α , можем применить преобразования, используемые при выводе обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса [4, 5]. Величину z выразим через те же переменные соотношением

$$z = 2x_N^\alpha / x_n^\alpha \quad (17)$$

В результате приходим к аналогу обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса

$$s_{\alpha\beta} dT - v_{\alpha\beta} dP + \sum_{j,k=1}^{c+1} (x_j^\beta - x_j^\alpha) g_{jk}^\alpha dx_k^\alpha = (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) x_n^\beta d\left(\frac{x_N^\alpha}{x_n^\alpha}\right) \quad (18)$$

Левая часть уравнения (18) имеет тот же смысл, что и в обобщенном уравнении Ван-дер-Ваальса [4, 5], в которое уравнение (18) переходит при $\mu_N^\beta = \mu_N^\alpha$: $s_{\alpha\beta}$ и $v_{\alpha\beta}$ — дифференциальные эффекты энтропии и объема при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$; $g_{jk} = \partial^2 g / \partial x_j \partial x_k$; g — термодинамический потенциал Гиббса, приходящийся в среднем на одну частицу (все указанные величины можно брать и в расчете на моль). В качестве частиц берутся звенья макромолекул, их концевые группы и молекулы посторонних веществ. Всего, таким образом, имеется $c+2$ «компонент» и суммирование в уравнении (18) проводится по всем из них, кроме (любого) одного. В качестве последнего удобно выбрать одно из посторонних веществ, которое в этом случае считается основным растворителем.

Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса широко используется при рассмотрении самых разных вопросов теории гетерогенных равновесий, и уравнение (18) может сыграть аналогичную роль для систем, включающих полимергомологи. Рассмотрим в качестве примера задачу о давлении пара однокомпонентного растворителя при наличии в нем нелетучего полимергомолога. Полагая в уравнении (18) $dT = 0$, $x_N^\beta = x_n^\beta = 0$ (β — пар), $c = 1$, получаем уравнение

$$v_{\alpha\beta} dP = - \sum_{j,k=N,n} x_j^\alpha g_{jk}^\alpha dx_k^\alpha \quad (19)$$

Отсюда находим

$$(dP/dx_N^\alpha)_{x_n^\alpha} = -(x_N^\alpha g_{NN}^\alpha + x_n^\alpha g_{nN}^\alpha) / v_{\alpha\beta} \quad (20)$$

Для системы жидкость (α) – пар (β) $v_{\alpha\beta} \approx v^\beta > 0$ и по условиям устойчивости $g_{NN}^\alpha > 0$, а $x_n^\alpha \ll 1$, так что из уравнения (20) следует однозначный вывод о том, что увеличение содержания звеньев полимергомолога в растворе ведет к снижению давления пара растворителя (в данном случае оно равно общему давлению в системе). Заметим, что уравнение такого вида невозможно получить в обычной термодинамике растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В. М., Русанов А. И. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 3, с. 650.
2. Hill T. L. Thermodynamics of Small Systems. N. Y.– Amsterdam: W. A. Benjamin, Ink. Publ., 1964, part 2. 240 p.
3. Голубев В. М. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 6, с. 1378.
4. Сторонкин А. В. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1948. 122 с.
5. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
15.V.1985

ON USING OF QUASISOLUTION CONCEPT IN THERMODYNAMICS OF POLYMER HOMOLOGUES

Golubev V. M., Rusanov A. I.

Summary

The infinite set of linear polymer homologues is proposed to be described as an open thermodynamic system characterized by one additional parameter – the length of macromolecules. Basing on this concept the fundamental equations for the energy of a system are derived in which the repeating units and end groups are considered as independent components as well as other compounds being present in the system. The analysis of phase equilibria results in derivation of an analogue of known generalized differential Van-der-Waals equation.