

Flory-Huggins 格子モデルの補足

作ったモデル

N_0 個の溶媒分子：モル数 $n_0 = N_0/N_A$

x 個のセグメントからなる N_1 個の高分子：セグメント換算モル数 $xn_1 = xN_1/N_A$

格子のマス目の総数 N は $N = N_0 + xN_1$ ：全モル数 $n = n_0 + xn_1$

仮定：溶媒分子と高分子セグメントの体積は等しい。

もし高分子が繋がってなくばらばらとすると、(低分子の混合と同じ)

格子の配置する場合の数 W_0 は

$$W_0 = \frac{N!}{N_0!(xN_1)!}$$

ばらばらに配置したときに高分子セグメントの平均濃度は次式のようにどこをとっても一様と仮定する。(これを平均場近似というが、希薄溶液では成立しない)

$$\frac{xN_1}{N}$$

高分子セグメントが繋がっている確率 f は、上の平均濃度のセグメントが、 $x-1$ 回連続して出現する確率と、それが N_1 個の高分子について成立する確率の組み合わせだから

$$f = \left(\frac{xN_1}{N} \right)^{(x-1)N_1}$$

高分子をマス目に配置する場合の数 W は W_0 と f の積になる

$$W = W_0 \times f = \frac{N!}{N_0!(xN_1)!} \times \left(\frac{xN_1}{N} \right)^{(x-1)N_1}$$

このとき、混合エントロピー変化 ΔS は

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W = k \left\{ \ln N! - \ln N_0! - \ln(xN_1)! + (x-1)N_1 \ln \frac{xN_1}{N} \right\} \\ &= k \{ N \ln N - N - N_0 \ln N_0 + N_0 - xN_1 \ln xN_1 + xN_1 + (x-1)N_1 (\ln xN_1 - \ln N) \} \\ &= k \{ (N_0 + xN_1) \ln N - N_0 \ln N_0 - xN_1 \ln xN_1 + xN_1 \ln xN_1 - xN_1 \ln N - N_1 \ln xN_1 + N_1 \ln N \} \\ &= -k \{ N_0 (\ln N_0 - \ln N) + N_1 (\ln xN_1 - \ln N) \} \\ &= -k \left\{ N_0 \ln \frac{N_0}{N} + N_1 \ln \frac{N_1}{N} \right\} = -kN_A \left\{ \frac{N_0}{N_A} \ln \Phi_0 + \frac{N_1}{N_A} \ln \Phi_1 \right\} = -R \{ n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1 \} \end{aligned}$$

体積分率は

$$\Phi_0 = \frac{N_0}{N} = \frac{n_0}{n} = \frac{n_0}{n_0 + xn_1} = 1 - \Phi_1$$

$$\Phi_1 = \frac{xN_1}{N} = \frac{xn_1}{n} = \frac{xn_1}{n_0 + xn_1} = 1 - \Phi_0 \equiv \Phi \quad (\text{高分子の体積分率})$$

混合の Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG は、エンタルピー $-\Delta H$ に van Laar 型を仮定して、

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S = nRT\chi\Phi_0\Phi_1 + RT\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1\} \\ &= RT\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1 + n\chi\Phi_0\Phi_1\} \\ &= RT\{n_0 \ln(1-\Phi) + n_1 \ln \Phi + (n_0 + xn_1)\chi\Phi(1-\Phi)\}\end{aligned}$$

溶媒の化学ポテンシャル変化 $\Delta\mu_0$ は

$$\Phi = \frac{xn_1}{n_0 + xn_1} \text{ より } \frac{\partial\Phi}{\partial n_0} = -\frac{xn_1}{(n_0 + xn_1)^2} = -\frac{\Phi}{n} \text{ を使って } \Delta G \text{ を } n_0 \text{ で偏微分する}$$

$$\begin{aligned}\Delta\mu_0 &= \frac{\partial\Delta G}{\partial n_0} = RT\left\{\ln(1-\Phi) + n_0 \frac{-1}{1-\Phi}\left(-\frac{\Phi}{n}\right) + n_1 \frac{1}{\Phi}\left(-\frac{\Phi}{n}\right) + \chi(\Phi - \Phi^2) + n\chi(1-2\Phi)\left(-\frac{\Phi}{n}\right)\right\} \\ &= RT\left\{\ln(1-\Phi) + \frac{n_0}{n} \frac{\Phi}{1-\Phi} - \frac{n_1}{n} + \chi(\Phi - \Phi^2 - \Phi + 2\Phi^2)\right\} \\ &= RT\left\{\ln(1-\Phi) + (1-\Phi) \frac{\Phi}{1-\Phi} - \frac{\Phi}{x} + \chi\Phi^2\right\} \\ &= RT\left\{\ln(1-\Phi) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\Phi + \chi\Phi^2\right\}\end{aligned}$$

溶媒の化学ポテンシャルと蒸気圧(純溶媒の蒸気圧 P_0 は既知、混合系の蒸気圧 P を高分子の体積分率を変えながら測定する)

$$\frac{P}{P_0} = a_0 = \exp\left(\frac{\Delta\mu_0}{RT}\right) = (1-\Phi) \exp\left\{\left(1 - \frac{1}{x}\right)\Phi + \chi\Phi^2\right\}$$

セグメントの取り方(x を決める)、 χ の取り方(溶媒と高分子の相互作用の強さ)に依存するが、この式で溶液の蒸気圧が広い体積分率にわたってよく説明できる。ゴム/ベンゼン系では $\chi=0.43$ で適合する。

溶液の種類

$\Delta S = -R\{n_0 \ln x_0 + n_1 \ln x_1\}$ を満たし、 $\Delta H=0$ を満たす場合：理想溶液

$\Delta S = -R\{n_0 \ln x_0 + n_1 \ln x_1\}$ は満たすが $\Delta H \neq 0$ の場合：正則溶液

高分子では $x \gg 1$ かつ $\chi \neq 0$ なので非理想性が大きい。($x=1, \chi=0$ が理想溶液)

Flory-Huggins の相互作用パラメータ χ

・厳密には、高分子の濃度や分子量にも依存することがわかってきた。(単純な定数でない)