

“热力学”课程与教学改革

高分子物理重点和难点突破:高分子溶液
热力学性质的教学龚兴厚^{1,2,3}, 石彪^{1,2,3}, 胡涛^{1,2,3}, 张高文^{1,2,3}, 吴崇刚^{1,2,3}(湖北工业大学 1.绿色轻工材料湖北省重点实验室, 2.绿色轻质材料与加工协同创新中心,
3.材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430068)

[摘要] 高分子溶液热力学性质是高分子物理中非常重要的教学内容, 但数学推导多、内容枯燥、学生理解吃力, 这使其教学变得非常困难。笔者结合多年的教学实践, 通过设想学生熟悉的场景和事物并进行类比, 结合启发式互动教学, 有效地帮助学生掌握了理论推导过程, 理解了理论推导结果的含义, 成功突破了这个难点。

[关键词] 课堂教学; 互动教学; 高分子溶液; 高分子物理

The Breakthrough of the Emphases and Difficulties in the
Polymer Physics: the Teaching of the Thermodynamic
Properties of Polymer Solution

Gong Xinghou, Shi Biao, Hu Tao, Zhang Gaowen, Wu Chonggang

Abstract: The thermodynamic properties of polymer solution is a very important part of content in Polymer Physics. However, it has made very difficult both the teachers' instruction and the students' understanding for its overmuch theoretical derivation, teaching boring and comprehension difficulties. In this work, based on years of teaching experience, and through an analogy between teaching content and students' familiar scenes and things in combination with enlightened interactive teaching, the authors have effectively helped students understand the derivation process and essence, and successfully broken through the emphasis and difficulty of the thermodynamic properties of polymer solution.

Key words: Class teaching; Interactive teaching; Polymer solution; Polymer physics

高分子溶液是聚合物以分子状态分散在溶剂中所形成的均相体系, 生产实践中使用的一般是较浓的高分子溶液, 如溶液纺丝、油漆、涂料、黏合

剂、凝胶、增塑体系等。广义上来说, 高分子共混体系也是一种高分子溶液^[1-2]。科学研究中则大多使用高分子稀溶液, 如高分子的分子量和分子

量分布、高分子溶液的热力学性质等研究就使用高分子稀溶液。正是由于高分子溶液在工业生产和理论研究中的广泛应用,高分子溶液性质的教学在分子物理教学中占有举足轻重的地位。高分子溶液的性质包括溶解过程中焓、熵、体积的变化,高分子溶液的渗透压,高分子在溶液中的形态和尺寸,高分子与溶剂的相互作用,高分子溶液的相分离,高分子溶液的黏度,高分子在溶液中的扩散和沉降等^[2-3]。高分子稀溶液的热力学性质是所有这些内容学习的基础,也是直接指导高分子溶液配制、聚合物共混物制备的理论基础。高分子溶液热力学性质作为分子物理中的重点内容,涉及的理论推导和计算多、物理量多、需要理解的知识点多,这就使其成为一个教学难点。笔者结合多年的教学实践,列举学生熟悉的生活场景进行类比,采用启发式互动教学突破了这个教学难点。

一、教学内容概述及相关数学知识准备

关于热力学性质的理论推导其实并不复杂,但对于一些数学处理方法和数学公式,教师一定要在教学过程中交代清楚,否则学生容易在推导过程中迷失方向。

关于高分子溶液混合熵的统计法推导,教师首先可以告诉学生微观状态数的统计方法。如图1所示,4个不同的分子排入4个格子,微观状态数是 $4!$;如果4个分子中有2个是不可区分的,即这2个分子互换位置后,微观状态数不增加,那么这时的微观状态数就是 $4!/2!$;如果4个分子由两类数目相同的分子组成,则这时的微观状态数为 $4!/(2! \times 2!)$ 。有了这些数学知识的准备,高分子溶液熵的统计教学就可以顺利进行了,其计算过程并不复杂。微观状态数统计出来后,最终的数学式展开时就要利用到斯特令(Stirling)近似了。

如果是 N_1 和 N_2 个小分子相混合,微观状态数即为:

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (1)$$

代入 Boltzmann 方程:

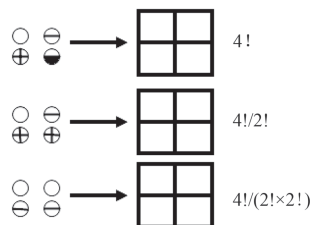


图1 微观状态数的统计方法

$$S = k \ln W \quad (2)$$

(2)式展开后利用斯特令近似

$$\ln a! \approx a \ln a - a \quad (3)$$

即可得到小分子理想溶液的混合熵:

$$\Delta S_M^i = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (4)$$

在上述统计方法的基础上,晶格模型理论在三点假设后,可以推导出高分子溶液的熵、混合前高分子的熵及混合前后熵的变化:

$$S_{\text{溶液}} = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} - N_2 \ln x - N_2(x+1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right] \quad (5)$$

$$S_{\text{聚合物}} = k \left[N_2 \ln x + N_2(x+1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right] \quad (6)$$

$$\Delta S_M = S_{\text{溶液}} - (S_{\text{溶剂}} + S_{\text{聚合物}}) = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \right) \quad (7)$$

再考虑分子间作用力,并引入 Huggins 参数得到混合热:

$$\Delta H_M = \chi_1 k T N_1 \phi_2 = \chi_1 R T n_1 \varphi_2 \quad (8)$$

混合自由能:

$$\Delta G_M = R T (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi_1 n_1 \varphi_2) \quad (9)$$

利用式子 $\ln(1-\varphi_2)$ 的幂级数展开式:

$$\ln(1-\varphi_2) = -\varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_2^2 - \frac{1}{3}\varphi_2^3 \cdots, \varphi_2 \ll 1 \quad (10)$$

得到溶剂化学位变化:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} =$$

$$RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right] =$$

$$RT \left[-\frac{1}{x} \varphi_2 + \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \varphi_2^2 \right] \quad (11)$$

上述推导过程并不复杂,学生只需要仔细即可,但是处理过程的合理性及处理结果的意义则是教学难点。

二、相关知识点的理解

(一)格子模型理论熵的结果的理解

一个高分子在溶液中不单单起一个小分子的作用,但也起不到 x 个小分子的作用。对于这句话的理解是本节的关键,学生的理解程度直接反映其对高分子溶液性质的掌握程度。那么,如何帮学生理解这个知识点呢?

我们可以从公式本身的表达来进行比较。式(4)为小分子理想溶液的熵,式(7)为含有 x 个“链段”的高分子稀溶液的熵,将高分子切为 x 个小分子后再与溶剂混合的熵为:

$$\Delta S_{M,x}^i =$$

$$-k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + xN_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \right) \quad (12)$$

单纯从式(4)(7)和(12)可以比较理想溶液、高分子溶液和高分子被切断后溶液的熵,但不够形象和直观,学生听讲也非常费劲。如果设想一个学生熟悉的场景,理解将会变得非常简单。如有一个人(相当于一个小分子)在一个比较大的池塘里(相当于盛溶液的容器)游泳,即使他使尽浑身力气打水,也只能在很小的一块地方激起少量的浪花;但如果用一根长长的绳子连在一起的100个同学(相当于一个大分子)在池塘里打水,他们就能在更大的区域内(但池塘大部分地方还是平静的)激起更多的浪花。类比可知,一个高分子在溶液中不单单起一个小分子的作用。现在,我们把连着100个同学的绳子剪断(相当于一个高分子变成了100个小分子),这时候100个同学就可以分散在整个池塘范围内打水,水面就更混乱了。可见,一个高分子起不到 x 个小分子的作用。教师设想学生熟悉的场景,配以诱导启发式的提问,再结合粉笔在黑板上画出如图2所示的

示意图,学生更容易理解,也记得更牢。



图2 理想溶液和高分子溶液熵的比较

(二)超额化学位

Flory认为,柔性链高分子溶于良溶剂时,由于溶剂分子与高分子链间的相互作用远大于高分子链之间的相互作用,高分子链将在溶剂中扩张,如图3所示,所以,很多收缩很厉害的构象是无法实现的。因此由式(5)所计算的 $S_{\text{溶液}}$ 的结果是偏大的。溶剂与高分子链间的作用力越大,高分子链就扩张得越厉害,对 $S_{\text{溶液}}$ 的影响就越大。溶剂与高分子链间的作用力不仅会影响式(8)中的 ΔH_M ,而且会影响式(7)中的 ΔS_M 。因此,超额化学位一部分是由 ΔH_M 引起的,一部分是由 ΔS_M 引起的。但是,当溶液处于 θ 状态时, ΔH_M 和 ΔS_M 对超额化学位的贡献刚好相互抵消,使超额化学位为零,此时高分子溶液呈现出理想溶液的行为。

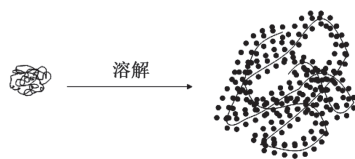


图3 柔性链高分子在良溶剂中的示意图

(三)稀溶液理论熵的计算

稀溶液理论的假设中提道:稀溶液中高分子链段分布是不均匀的,每个聚合物分子可看成是被溶剂化了的“链段云”分散在溶剂中。在两朵链段云之间没有链段,只有纯溶剂。而接下来计算微小体积内的熵时,该假设又指出在微小体积内可以按晶格模型理论来处理。这样学生就困惑了:为什么刚刚说链段分布不均匀,而现在又说在微小体积内是均匀的呢?这只是一个数学处理的方法,学生如果对这种处理方法不熟悉,的确容易感到困惑。

教学时可以以地球为例来说明:地球是椭球

形的,如果在地球表面随意取一小段弧,只要这段弧足够短,我们就可以将其近似为一条线段。这样学生就明白了,地球整体是球形,但在表面取一小段弧可以近似为线段。同样,高分子溶液整体是不均匀的,但取一微小体积时,可以近似认为微小体积内是均匀的。

(四)稀溶液理论中的排斥自由能和排斥体积

稀溶液理论的假设中还提道:链段云彼此接近要引起自由能的变化,每一个高分子链段云有一定的排斥体积。学生对此也容易产生疑惑:链段没有磁性、没有电荷,怎么会相互排斥呢?此时,教师可以通过类比让学生理解这种情况^[4]:在一间空旷的大教室里,你独自一人上自习,这时从外面进来一个陌生人,如果他紧紧地挨着你坐下来,你将会感到非常紧张,且会对他产生强烈的排斥感(离得越近,排斥自由能越大,排斥体积就大,相当于高分子处于良溶剂);如果仅仅是关系一般的同班同学,他坐在哪里你都觉得无所谓,你们之间是既不排斥也不吸引的(排斥自由能等于零,排斥体积等于零,对应高分子处于 θ 溶剂);如果是关系亲密的同学,你们之间将不仅不会排斥,而且会相互吸引(排斥自由能小于零,排斥体积小于

零,对应于高分子处于劣溶剂)。如果是你热恋的女朋友,会不会很远就产生很强的吸引力?高分子链虽然作用机理不同(分子间作用力),但与这种情况非常类似。高分子链因种类不同、距离远近不同,相互间排斥自由能也不同。理解了排斥自由能的存在,对排斥体积的理解也就容易多了。

由上可以看出,列举学生熟悉的场景和事物进行类比,可以使抽象的教学内容更加形象、生动,使枯燥的理论变得有趣。学生可以在轻松愉快的氛围下突破学习难点,教师也能在成功传道、授业的过程中体会到自身工作的价值与意义。

(文字编辑:李丽妍)

参考文献:

- [1] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理(修订版)[M]. 上海:复旦大学出版社,2007.
- [2] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 3版. 北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 励杭泉,张晨,张帆. 高分子物理[M]. 北京:中国轻工业出版社,2009.
- [4] 龚兴厚,王小涛,张高文,等. 从易中天品三国到高分子物理教学[J]. 高分子通报,2016(10):111-114.

(上接第43页)和构建以学促赛的教学方法,培养学生自觉从经济角度考虑技术问题的意识,提高了学生解决工程实际问题的能力及创新能力。同时,以赛促教激发了师生的兴趣,扩展了课堂教学的范围,推动了教学水平的提高。

(文字编辑:李丽妍)

参考文献:

- [1] 孙文梅. 上海地方高校理工科本科生就业能力研究——以S学院为例[D]. 上海:上海交通大学,2015:54-56.
- [2] 宋航,付超. 化工技术经济学[M]. 北京:化学工业出版社,2012:5-6.

- [3] 吴艳阳,徐心茹,辛忠. 中美化学工程专业硕士培养方案比较分析——以麻省理工学院和华东理工大学为例[J]. 化工高等教育,2016(3):30-36.
- [4] 张宇,贾丽华,郭祥峰. 化工设计课程改革研究与实践[J]. 高师理科学刊,2014,34(2):110-112.
- [5] 宋航,张珩,姚日生,等. 构建设计竞赛平台,培养制药工程创新人才[J]. 化工高等教育,2013(3):1-3.
- [6] 王韵芳,樊彩梅,郝晓刚,等. 化学工程与工艺专业卓越工程师培养计划的构想[J]. 化工高等教育,2012(5):8-11.
- [7] 邱丽,闫晓亮,徐守冬,等. 卓越工程师的培养过程中企业实习的改革与探索[J]. 化工高等教育,2017(2):20-23,77.