

# 计算液态混合物内能和内压的统计热力学理论

储 浚\*, 徐先锋

(石油大学应用物理系, 东营 257061)

摘 要: 假定二元液态混合物分子间的相互作用势能可以表示成多体相互作用势能的和, 分子间的力为短程力, 相互作用势能只与分子间的相对距离有关. 利用分布函数理论导出了二元液态混合物的过剩内能和内压的公式. 二元液态混合物的过剩内能和内压可以表示成体积的幂级数形式, 其中的系数可以用多体相互作用势和多体径向分布函数表出. 讨论了单元液体的内压和过剩内能的表达式, 在两种特殊情形下, 过剩内能和内压的表达式分别与 Egelstaff 的微扰论结果及 Frank 的实验结果具有相同的形式. 讨论了二元混合物内压和内能的两个特例, 其一, 在特殊情形下, 给出了混合液体过剩内能的混合规则的一个证明. 其二, 给出的二元混合物的过剩内能和内压的表达式与 Frank 的实验结果具有相同的形式.

关键词: 内能; 内压; 多体力

中图分类号: O414.2 文献标识码: A

## 1 引言

混合液体的内能和内压是描述其状态的重要参量, 在粒子数不变的条件下, 它们是温度和体积各组分的摩尔分数的函数. Frank 通过实验得到混合液体的过剩内能的表示形式  $U^{ex} = \alpha(T)V^{-m}$ <sup>[1]</sup>, 其中  $m$  和  $\alpha(T)$  两个物性参数由实验给出. Egelstaff 把液体分子间的  $n$  体相互作用力当作微扰<sup>[2]</sup>, 在纯液体的分子间只存在  $n$  体相互作用时, 利用微扰理论给出了纯液体的过剩内能与体积的关系为  $U^{ex} = \alpha_n(T)V^{-(n-1)}$ , Frank 的结果未能给出物性参数  $m$  和  $\alpha(T)$  与分子间相互作用势的关系, 而 Egelstaff 未能给出各种级次的多体力同时存在情形的结果, 也没有给出参数  $\alpha_n(T)$  的表达式, 同时, Egelstaff 的理论也只适用于  $n$  体相互作用势较小的情形. 最近, 俞春芳等人利用 Frank 的过剩内能表达式, 结合过剩内能和内压的两个混合规则, 构造了混合液体的活度公式<sup>[3]</sup> 并且对各种类型的混合液体得到了实验验证<sup>[4,5]</sup>. 然而, 俞春芳等人的工作中并没有给出 Frank 的过剩内能公式及相应的混合规则的理论依据. 因此, 在理论上弄清混合液体的过剩内能和内压与分子间的相互作用势及相应的径向分布函数之间

的关系十分必要. 本工作假设混合液体的势能为各种级次的相互作用势能的和, 并进一步假定分子间的相互作用力为短程力, 分子间的相互作用势只和分子间的相对距离有关, 利用统计热力学给出了二元混合液体的过剩内能和内压的表达式, 讨论了纯液体的过剩内能和内压的表达式, 发现 Frank 的实验结果和 Egelstaff 的微扰理论结果是本工作的两个特例, 还讨论了二元混合液体过剩内能和内压的两个特例, 发现 Frank 对二元液体混合物的过剩内能公式也是本工作的一个特例, 在特殊情形下, 给出了二元混合液体过剩内能混合规则的一个证明.

## 2 液态混合物内能和内压公式

考虑二元液态混合物, 假定分子间存在各种级次的多体力, 即系统的势能可以表示成:

$$U = \sum_n U_n \quad (1)$$

式中,  $U_n$  为系统的第  $n$  级次的多体相互作用势能:

$$U_n = \sum_{l=0}^n \sum_{k=1}^n u_n^l(r_{nk}^l) \quad (2)$$

式中  $l$  为  $n$  个粒子中组元一粒子数;  $u_n^l$  为包含  $l$  个组元一粒子坐标和  $n-l$  个组元二粒子坐标的  $n$  级次相互作用势能;  $r_{nk}^l$  为从  $N_1$  个组元一粒子坐标

\* 通讯联系人, Email: appphy@hdpu.edu.cn

收稿日期: 2001-03-29.

中任取  $l$  个、从  $N_2$  个组元二粒子坐标中任取  $n-l$  个的第  $k$  种坐标集合. 系统的过剩内能为:

$$U^{ex} = \sum_n U_n \quad (3)$$

式中,  $\dots$  为系综平均, 在正则系综中  $U_n$  的表达式为:

$$U_n = \frac{\int \dots \exp[-\beta U] U_n dr^{N_1} dr^{N_2}}{Q_{N_1 N_2}} \quad (4)$$

式中,  $\beta = 1/kT$ ,  $k$  为 Boltzmann 数;  $r^{N_1}$  和  $r^{N_2}$  分别为  $N_1$  个组元一粒子及  $N_2$  个组元二粒子的坐标集合;  $Q_{N_1 N_2}$  为构型积分, 其表达式为:

$$Q_{N_1 N_2} = \int \dots \exp[-\beta U] dr^{N_1} dr^{N_2} \quad (5)$$

把(2)式代入(5)式, 再考虑到交换同种粒子的坐标不改变系统势能的事实,  $U_n$  的表达式可以写成:

$$U_n = \rho^n \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} \int g_n^l(r_{n1}^l) u_n^l(r_{n1}^l) dr_{n1}^l \quad (6)$$

式中,  $\rho$  为系统的粒子数密度;  $x_1$  和  $x_2$  分别为组元一和组元二的摩尔分数;  $r_{n1}^l$  为  $r_{nk}^l$  的第一种坐标集合;  $g_n^l$  为含有  $l$  个组元一粒子坐标和  $n-l$  个组元二粒子坐标的  $n$  级次的径向分布函数, 其表达式为:

$$g_n^l(r_{n1}^l) = \frac{1}{Q_{N_1 N_2}} \rho_1^{-l} \rho_2^{-(n-l)} \frac{N_1!}{(N_1-l)!} \times \frac{N_2!}{(N_2-n+l)!} \int \exp[-\beta U] dr_{n1}^l \quad (7)$$

式中,  $\rho_1$  和  $\rho_2$  分别为组元一和组元二的粒子数密度;  $dr_{n1}^l$  为系统的所有粒子坐标中除去坐标集合  $r_{n1}^l$  后剩余的坐标集合. 结合(3)式和(6)式, 系统的过剩内能可以表示成:

$$U^{ex} = \sum_n \rho^n \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} \int g_n^l(r_{n1}^l) u_n^l(r_{n1}^l) dr_{n1}^l \quad (8)$$

如果系统是各向同性的, 则  $g_n^l$  和  $u_n^l$  只与粒子之间的相对距离有关, 对(8)式中的中心粒子坐标积分后得:

$$U^{ex} = (N_1 + N_2) \sum_n \rho^{n-1} \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} A_n^l \quad (9)$$

其中  $A_n^l$  的表达式为:

$$A_n^l = \int g_n^l(r_s^{l-1}, r_w^{n-l}) u_n^l(r_s^{l-1}, r_w^{n-l}) dr_s^{l-1} dr_w^{n-l} \quad (10)$$

式中,  $r_s^{l-1}$  为  $l-1$  个组元一粒子相对于第一个组元一粒子(中心粒子)的相对坐标的坐标集合;  $r_w^{n-l}$  为  $n-l$  个组元二粒子相对于中心粒子的相对坐标的

坐标集合. 至此, 我们导出了存在多体力情形下二元混合物过剩内能的表达式, 它一般是温度、体积和粒子数的函数. 现在考虑系统的内压  $p_i$ :

$$p_i = \left( \frac{\partial U^{ex}}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} \quad (11)$$

设想所有粒子的坐标都扩大  $\lambda$  倍, 于是有关的物理量在扩大前后的对应关系为:

$$V \rightarrow \lambda^3 V$$

$$U^{ex}(T, V, N_1, N_2) \rightarrow U^{ex}(T, \lambda^3 V, N_1, N_2) = \sum_n U_n(\lambda)$$

$$\int g_n^l(r_s^{l-1}, r_w^{n-l}) u_n^l(r_s^{l-1}, r_w^{n-l}) dr_s^{l-1} dr_w^{n-l} \rightarrow \lambda^{3(n-1)} \int g_n^l(\lambda r_s^{l-1}, \lambda r_w^{n-l}) u_n^l(\lambda r_s^{l-1}, \lambda r_w^{n-l}) dr_s^{l-1} dr_w^{n-l}$$

$$U_n \rightarrow U_n(\lambda) = (N_1 + N_2)^{n-1} \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} A_n^l(\lambda)$$

$$A_n^l(\lambda) = \int g_n^l(\lambda r_s^{l-1}, \lambda r_w^{n-l}) u_n^l(\lambda r_s^{l-1}, \lambda r_w^{n-l}) dr_s^{l-1} dr_w^{n-l} \quad (12)$$

比较(11)式和(12)式的第一和第二式, 可以把内压写成:

$$p_i = \frac{1}{3V} \frac{\partial U^{ex}(T, \lambda^3 V, N_1, N_2)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (13)$$

为了计算系统的内压, 考虑  $A_n^l(\lambda)$  对  $\lambda$  的偏导数在  $\lambda=1$  的值, 考虑到粒子的不可交叠性, 粒子相互作用力的短程性, 以及在  $g_n^l(\lambda r_s^{l-1}, \lambda r_w^{n-l}) u_n^l(\lambda r_s^{l-1}, \lambda r_w^{n-l})$  中交换同种粒子的坐标不改变其函数值等因素, 得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_n^l(\lambda)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} &= -\mathfrak{X}(n-1) \int g_n^l(r_s^{l-1}, r_w^{n-l}) \\ &\times u_n^l(r_s^{l-1}, r_w^{n-l}) dr_s^{l-1} dr_w^{n-l} \\ &= -\mathfrak{X}(n-1) A_n^l \end{aligned} \quad (14)$$

结合(9)和(14)式, 我们求出内压的表达式为:

$$p_i = - \sum_n (n-1) \rho^n \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} A_n^l \quad (15)$$

至此, 我们导出了存在多体力情形下二元混合物内压的表达式, 它一般是温度、体积和粒子数的函数. 比较内能((9)式)和内压((15)式)的表达式, 参数  $A_n^l$  仅仅是温度和粒子数的函数, 与体积无关. 二元混合物过剩内能((9)式)、内压((15)式)和相应的参数  $A_n^l$  的表达式是本文得到的主要结果.

### 3 液体的过剩内能和内压公式的几个特例

#### 3.1 单元液体的内压和内能

对于单元液体, 相应的过剩内能和内压的表达式为:

$$U^{ex} = N \sum_n \frac{\rho^{n-1}}{n!} \alpha_n(T) \quad (16)$$

$$p_i = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \sum_n (n-1) \frac{\rho^n}{n!} \alpha_n(T) \quad (17)$$

$$\alpha_n(T) = \int u_n(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n}) \times g_n(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n}) dr_{12} dr_{13} \dots dr_{1n} \quad (18)$$

式中,  $u_n(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n})$  和  $g_n(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n})$  为单元液体的第  $n$  级次的多体相互作用势能和相应的径向分布函数. 从 (16) 和 (17) 式可以看出, 参数  $\alpha_n(T)$  与体积无关. 特别地, 当液体分子间只存在第  $n$  级次的多体相互作用时, 液体的过剩内能和内压可以表示成:

$$U^{ex} = N \frac{\rho^{n-1}}{n!} \alpha_n(T) \quad (19)$$

$$p_i = - (n-1) \frac{\rho^n}{n!} \alpha_n(T) \quad (20)$$

式 (19) 和 (20) 与 Egelstaff 利用微扰理论所得的结果具有相同的形式, 然而, 我们的推导表明, 物性参数  $\alpha_n(T)$  可以借助  $n$  体相互作用能和  $n$  体径向分布函数表出 (见式 (18)), 同时, 在推导过程中不要求  $n$  体相互作用能足够小, 因此, 我们得到的过剩内能和内压的表达式 (16) 和 (17) 式适用于  $n$  体相互作用较强的液体. 显然, 当  $n=2$  时 (16) 和 (17) 式简化为大家熟知的 van der Waals 流体的内能和内压公式. 定义无量纲参数  $m$  为:

$$m = \frac{\sum_n (n-1) \frac{\rho^{n-1}}{n!} \alpha_n(T)}{\sum_n \frac{\rho^{n-1}}{n!} \alpha_n(T)} \quad (21)$$

于是系统的内压表示成为:

$$p_i = - \frac{m}{V} U^{ex} \quad (22)$$

通常, 参数  $m$  与温度和体积都有关, 因此, 在温度不变时, 内压与过剩内能成非线性关系. 如果假定  $m$  与体积  $V$  无关, 则对 (22) 式积分得到液体内压的表达式为:

$$p_i = - m \alpha(T) V^{-m-1} \quad (23)$$

系统的内能为:

$$U^{ex} = \alpha(T) V^{-m} \quad (24)$$

比较 (16) 式和 (24) 式可知:

$$\alpha(T) = V^m N \sum_n \frac{\rho^{n-1}}{n!} \alpha_n(T) \quad (25)$$

式 (23) 和 (24) 与 Frank 的实验结果具有相同的形式, 然而, 我们的推导不仅给出了参数  $m$  和  $\alpha(T)$  的表达式, 而且指出了 Frank 公式成立的条件, 既: 当温度不变时, 如果参数  $m$  与体积无关, 则 Frank 公式成立.

### 3.2 二元混合物过剩内能和内压的特例

现在讨论二元混合液体内压和内能的特例.

特例一: 当组元一与组元一、组元一与组元二和组元二与组元二间只存在  $n$  体相互作用时, 二元混合液体的过剩内能、内压极其关系可以表示成:

$$U^{ex} = (N_1 + N_2) \rho^{n-1} \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} A_n^l \quad (26)$$

$$p_i = - (n-1) \rho^n \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} A_n^l \quad (27)$$

$$p_i = - \frac{n-1}{V} U^{ex} \quad (28)$$

俞春芳等在讨论二元混合液体过剩内能和内压时假设了二条混合规则<sup>[31]</sup>, 在计算混合液体的活度时得到了很好的结果. 其中的一条混合规则为: 在忽略两种液体混合前后的体积变化条件下, 如果两种液体的过剩内能和体积的关系分别为  $U_1^{ex} = a_1 V^{-m_1}$  和  $U_2^{ex} = a_2 V^{-m_2}$ , 则混合后液体的过剩内能和体积的关系可以表示成  $U^{ex} = a V^{-m}$ , 并且:

$$m = \varphi_1 m_1 + \varphi_2 m_2 \quad (29)$$

式中  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分别为两种液体的体积分. 比较 (19) 和 (26) 式可知, 当  $m_1 = m_2 = n-1$  时, 本文的结果和 (29) 式是一致的, 因此, 在特殊情形下, 本文给出了混合液体过剩内能的混合规则 (29) 式的一个证明.

特例二: 定义无量纲参数  $m_{mix}$  为:

$$m_{mix} = \frac{\sum_n (n-1) \rho^n \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} A_n^l}{\sum_n \rho^n \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{l!(n-l)!} A_n^l} \quad (30)$$

则二元混合物的内压和过剩内能的关系可为:

$$p_i = - \frac{m_{mix}}{V} U^{ex} \quad (31)$$

通常参数  $m_{mix}$  不仅与温度和组元一及组元二的摩尔分数有关, 而且与体积有关. 因此, 在温度和组元一及组元二的摩尔分数不变时, 二元混合物的内压和过剩内能成非线性关系. 假定参数  $m_{mix}$  与体积无关, 则二元混合物的过剩内能和内压可表示成:

$$U^{ex} = \alpha_{mix}(T, x_1, x_2)V^{-m_{mix}} \quad (32)$$

$$p_i = -m_{mix}\alpha_{mix}(T, x_1, x_2)V^{-m_{mix}-1} \quad (33)$$

式(32)和(33)给出的二元混合物的过剩内能和内压的表达式和 Frank 实验结果是一致的. 比较(30)、(32)和(9)式可知:

$$\alpha_{mix} = (N_1 + N_2) \sum_n V^{m_{mix}} \rho^{n-1} \sum_{l=0}^n \frac{x_1^l x_2^{n-l}}{(n-1)!} A_n^l \quad (34)$$

## 4 结 论

1. 混合液体和纯液体的内能和内压可表示成粒子数密度或体积的幂级数, 其系数和相应级次的多体相互作用势能及径向分布函数有关, 与体积无关.

2. 对于只存在  $n$  体相互作用势能的二元混合液体和纯液体, 它们的过剩内能与体积的负  $n-1$  次方成正比, 而内压与体积的负  $n$  次方成正比. 对于纯液体情形, 本文结果与 Egelstaff 利用微扰理论导出的纯液体的过剩内能的公式是一致的. 然而, 本工作不仅给出了相应系数的表达式, 而且适用于  $n$  体相互作用较强的情形.

3. 假设参数  $m_{mix}$  和  $m$  与体积无关, 则二元混合液体(或纯液体)的过剩内能与体积的负  $m_{mix}$ (或负  $m$ )次方成正比, 本文结果不仅与 Frank 的实验结果具有相同的形式, 而且给出了相关参数与多体势能

及多体径向分布函数的关系.

4. 当二元混合液体的分子间只存在  $n$  体相互作用势时, 则两种组元混合前后的过剩内能和体积的指数关系不变.

值得一提的是, 本结果可以方便地推广到多元系. 但是, 什么条件下参数  $m_{mix}$  和  $m$  与体积无关? 一般条件下二元混合物内能和内压的混合规则是什么? 这些问题宏观上涉及到多元系与单元系的径向分布函数之间的关系, 微观上涉及到纯液体和液态混合物在微结构上的差异<sup>[6,7]</sup>, 有待进一步研究.

## 参 考 文 献

- [1] Frank H S. *J. Chem.*, 1945, **13**: 493
- [2] Egelstaff P A. *Europhys. Lett.*, 1987, **3**: 867
- [3] Yu Chunfang(俞春芳), Liu Guojie(刘国杰). *J. Chem. Ind. & Eng. (China)* (化工学报), 2000, **51**: 181
- [4] Hu Yujun(胡宇军), Hei Encheng(黑恩成), Liu Guojie(刘国杰). *J. Chem. Ind. & Eng. (化工学报)*, 1999, **50**: 483
- [5] Zhang Rui(张锐), Hei Encheng(黑恩成), Liu Guojie(刘国杰). *J. Chem. Ind. & Eng. (化工学报)*, 1999, **50**: 629
- [6] Lazaidis T. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 3531
- [7] Lazaidis T. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 3542

# Statistical Thermodynamic Theory of Calculating the Inner Pressure and Inner Energy of the Liquid Mixture

Chu Jun\*, Xu Xianfeng

(Department of Applied Physics, Petroleum University Shandong, Dongying 257061)

**Abstract** The formulas of inner pressure and excess inner energy of the liquid mixture are derived using distribution function theory. During the derivation three characters of interaction potential energy of the liquid mixture are assumed. The first is that the interaction force between molecules is the short-range force. The second is that the many-body potential is only relying on the distances between the molecules. The third is that the potential energy of the liquid mixture can be written as the sum of a series of many-body potential. The inner pressure and inner energy of the liquid mixture can be expressed in the power series of the volume. The coefficients in the series are expressed in many-body potential and radial distribution functions and are only depend on temperature. The expression of the inner pressure and excess inner energy of pure liquid are discussed. The excess inner energy and inner pressure are agree with the result of Egelstaff's perturbation theory and Frank's experiment respectively in two special situations. Two special cases of the liquid mixture are discussed. One of them is that a method to prove the mixing law of the excess inner energy of the liquid mixture in special situation. The other is that the expressions of excess inner energy and the inner pressure have the same form with the result of Frank's experiment.

**Key word** Inner pressure, Inner energy, Many-body force

\* To whom correspondence should be addressed, Email: apphy@hdpu.edu.cn