

低密度溶液中溶剂的重组组织性质

储浚*, 徐先锋

(石油大学应用物理系, 东营 257062)

摘要: 分析了溶液的微观结构, 结果表明, 单个溶质粒子影响其周围的溶剂的结构, 溶质粒子间的相互作用也将影响溶剂的结构, 溶质对溶剂结构的影响称作溶剂的重组组织. 提出了二阶重组组织能及二阶重组组织熵等概念, 可以描述在两个溶质粒子发生碰撞时对其周围溶剂结构的影响. 利用二元系的集团展开理论, 给出了溶剂的一阶、二阶重组组织能和重组组织熵的表达式. 统计热力学分析给出了溶剂-溶剂径向分布函数与溶质和溶剂化学势之间的关系, 给出了无限稀溶液模型是否成立的宏观判据. 提出的理论可用于低密度的二元溶液.

关键词: 溶剂的重组组织; 重组组织能; 重组组织熵; 集团展开

中图分类号: TQ 013.1 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 对溶液的理论实验研究已经取得了较大的进展, 对溶液的结构微观图像已经基本清楚: 大量溶剂的微观结构与纯溶剂相同, 在溶质分子周围的溶剂分子, 由于溶质-溶剂分子间的相互作用而重新排列, 这种现象叫做溶剂的重组组织效应. 实验方法^[1]、分子动力学模拟方法^[2,3]、均匀^[4]及非均匀统计热力学方法^[5,6]常常用于研究溶液的重组组织性质, 在理论研究中, 为了避免溶质粒子间的相互作用引起的复杂性, 无限稀溶液模型常常被应用于研究中, 其溶质的偏摩尔化学势、偏摩尔焓及溶剂化自由能等热力学量常常用于描述溶剂的宏观性质^[7-9], 但是, 它们不能恰当地描述溶剂的重组组织效应, 溶剂的重组组织内能及重组组织熵从热力学角度描述了溶剂的重组组织效应^[5,6]. 然而, 它们无法与宏观上可测量的物理量相联系. 目前, 应用统计热力学对溶剂的重组组织性质进行的研究工作仍局限于无限稀溶液模型. 然而, 在工业生产中, 溶液的浓度总是有限的, 因此, 对于有限浓度的溶液, 有时甚至是浓溶液, 溶剂的重组组织性质是值得研究的.

本文工作提出了二阶重组组织能及二阶重组组织熵等概念, 可以描述在两个溶质粒子发生碰撞时对其周围溶剂结构的影响. 利用二元系的集团展开理论,

给出了溶剂的一阶、二阶重组组织能和重组组织熵的表达式. 为了考察溶剂重组组织的宏观效应, 讨论了溶剂-溶剂间的径向分布函数与溶质及溶剂化学势之间的关系, 给出了无限稀溶液模型是否成立的判据.

2 溶剂的一阶、二阶重组组织能和重组组织熵

在稀溶液中, 大量的溶剂分子的排列方式与纯溶剂中的情形是相同的, 在溶质分子周围, 由于溶质-溶剂间的相互作用将导致溶剂分子的排列方式将有所改变. 这种改变反映在溶剂-溶剂径向分布函数对溶质的粒子数密度的依赖关系上, 对于无限稀溶液, 可以把溶质分子当作产生外场的“源”粒子^[5], 溶质分子对溶剂分子的作用当作外场, 借助计算平均每增加一个溶质分子过剩内能和过剩熵的溶剂-溶剂部分的增量, 可以研究单个溶质分子周围的溶剂分子在结构上与纯溶剂情形时的差别. 然而, 对于有限浓度的溶液, 溶质分子间存在相互作用, 特别是在两个溶质分子距离较近(碰撞时)时, 其周围的溶剂结构与单个溶质分子周围的情形有所不同, 一对溶质分子发生碰撞时对其周围溶剂结构的影响同样反映在过剩内能和过剩熵的溶剂-溶剂部分的改变上. 我们定义平均每增加一对溶质分子时过剩内能和过剩熵的溶剂-溶剂部分的增量分别为二阶重组组织能和二阶重组组织熵.

* 通讯联系人, E-mail: apphy@hdpu.edu.cn

收稿日期: 2001-03-24; 修回日期: 2002-02-25.

式中, $\rho_s(\mathbf{r}_1^s)$ 和 $\rho_s(\mathbf{r}_2^s)$ 分别为位于 \mathbf{r}_1^s 及 \mathbf{r}_2^s 处的溶质和溶剂的粒子数密度, 对于无外场下的均匀系, 它们

们分别为 N_s/V 及 N_w/V . 溶剂-溶剂间的径向分布函数可表示为:

$$g_{ww}(\mathbf{r}_1^w, \mathbf{r}_2^w) = 1 + \frac{z_w^2}{\rho(\mathbf{r}_1^w)\rho(\mathbf{r}_2^w)} \frac{\delta^2 \ln \Xi}{\delta z(\mathbf{r}_1^w)\delta z(\mathbf{r}_2^w)} = 1 + h_{ww}(\mathbf{r}_1^w, \mathbf{r}_2^w) \quad (12)$$

利用(9) - (12)式得到 $h_{ww}(\mathbf{r}_1^w, \mathbf{r}_2^w)$ 为:

$h_{ww}(\mathbf{r}_1^w, \mathbf{r}_2^w) = \Delta \cdots \Delta + \Delta \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \Delta + \Delta \begin{matrix} \blacktriangle \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \Delta + \Delta \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \blacktriangle \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \Delta + \Delta \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \blacktriangle \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \Delta + \Delta \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \blacktriangle \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \blacktriangle \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \Delta + \Delta \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \blacktriangle \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \blacktriangle \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \bullet \\ \diagup \diagdown \end{matrix} \Delta$
+ ... + ... 由两个 Δ 、 m 个 \bullet 、 $n-2$ 个 \blacktriangle 点, 由 f 棒连接而成的、没有铰连点的所有拓扑不等价连通图 + ... (13)

式中, Δ 点仅代表溶剂粒子的坐标, 在图形积分中不对称 Δ 代表坐标积分, \bullet 点和 \blacktriangle 点分别为溶质和溶剂的粒子数密度. 由(5)、(6)、(12)、(13)式得

到的一阶重组织能和和一阶重组织熵的表达式为:

$$\Delta E_{ww}^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{N_w}{N_s} \rho_w \int d\mathbf{r} u_{ww} \times \blacksquare \quad (14)$$

$\blacksquare = (2 \text{ 个 } \Delta \text{ 点, } 1 \text{ 个 } \bullet \text{ 点, 没有或者任意多个 } \blacktriangle \text{ 点, 由 } f \text{ 棒连接而成的没有铰连点的所有拓扑不等价连通图之和})$ (15)

$$\Delta S_{ww}^{(1)} = -\frac{1}{2} \frac{kN_w \rho_w}{N_s} \int d\mathbf{r} [\ln g_{ww}^p(\mathbf{r})] \times \blacksquare \quad (16)$$

式中, g_{ww}^p 为纯溶剂的径向分布函数. 类似地方法可

以求出二阶重组织能和二阶重组织熵的表达式为:

$$\Delta E_{ww}^{(2)} = \frac{N_w}{N_s^2} \rho_w \int d\mathbf{r} u_{ww} \times \blacksquare^2 \quad (17)$$

$$\Delta S_{ww}^{(2)} = -\frac{kN_w \rho_w}{N_s^2} \int d\mathbf{r} [\ln g_{ww}^p(\mathbf{r})] \times \blacksquare^2 - \frac{kN_w \rho_w}{N_s^2} \int d\mathbf{r} \frac{1}{g_{ww}^p(\mathbf{r})} \times \blacksquare^2 \quad (18)$$

4 无限稀溶液模型是否成立的宏观判据

最后, 我们讨论溶剂的重组织性质与宏观量的关系. 由以上的讨论可知, 溶剂-溶剂间的径向分布函数与溶质密度的关系决定了溶剂的重组织性质, 由统计力学可知:

式中, μ_w 为溶剂的化学势, 通常, 液体的化学势表示成 (P, T, ρ_s, ρ_w) 或 (V, T, ρ_s, ρ_w) 的函数. 我们把 $(\partial N_w / \partial \mu_w)_{T, V, \mu_s}$ 表示成溶质及溶剂的化学势 μ_s, μ_w 对粒子数的偏导数形式:

$$\left(\frac{\partial N_w}{\partial \mu_w}\right)_{T, V, \mu_s} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w}}{\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_w}\right)_{T, V, N_s} - \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_w}\right)_{T, V, N_s}} \quad (20)$$

通过(19)、(20)式可以求出如下关系:

$$\rho_w \int [g_{ww}(\mathbf{r}) - 1] d(\mathbf{r}) = \frac{\frac{kT}{N_w} \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w}}{\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_w}\right)_{T, V, N_s} - \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T, V, N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_w}\right)_{T, V, N_s}} - 1 \quad (21)$$

通过实验可以求出化学势与 (V, T, ρ_s, ρ_w) 的关系, 再由(21)式可以确定 $g_{ww}(\mathbf{r})$ 与 ρ_s 的关系. 由二元系的集团展开理论可知, $g_{ww}(\mathbf{r})$ 可以写成 ρ_s 的幂级数, 对于无限稀溶液, 可以忽略溶质-溶质间的相互作用, 因而 $g_{ww}(\mathbf{r})$ 与 ρ_s 成正比, 此时只须考虑一阶

重组织能和一阶重组织熵. 对于有限浓度的溶液, 如果溶质分子的两体碰撞效应不能被忽略, 则应该考虑 $g_{ww}(\mathbf{r})$ 中 ρ_s^2 的项, 即必须考虑二阶重组织能和二阶重组织熵. 因此, 如果

$$\frac{kT}{N_w} \frac{\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T,V,N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_s}\right)_{T,V,N_w}}{\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T,V,N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_s}\right)_{T,V,N_w} \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_w}\right)_{T,V,N_s} - \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial N_s}\right)_{T,V,N_w} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_w}\right)_{T,V,N_s}} - 1 = A(T, V, \rho_w) + B(T, V, \rho_w) \rho, \quad (22)$$

成立,则无限稀溶液模型成立.(22)式可以作为无限稀溶液模型是否成立的宏观判据.

5 结果与讨论

1. 通过引入溶剂的重组组织能及重组组织熵的概念可以研究溶质对溶剂结构影响,溶剂的一阶重组组织能和一阶重组组织熵提供了单个溶质粒子周围溶剂的结构信息;溶剂的二阶重组组织能和二阶重组组织熵反映了溶质粒子的二体碰撞对溶剂结构影响,它们提供了发生碰撞的一对溶质粒子周围溶剂的结构信息.

2. 对于低密度的二元溶液,利用集团展开理论求出了溶剂的一阶、二阶重组组织能和重组组织熵的解析表达式(见(15)~(18)式).

3. 通过实验得到的溶剂和溶质的化学势与(V, T, ρ_s, ρ_w)的关系,再通过(21)式可以得到溶剂-溶剂间的径向分布函数与溶质的粒子数密度之间的关系,如果 $g_{sw}(r)$ 与 ρ_s 成线性关系,无限稀溶液模型成立,这时溶质粒子仅仅与其周围的溶剂粒子发生作用,溶质-溶质之间的相互作用可以忽略,溶剂的重组组织性质可以用一阶重组组织能和一阶重组组织熵描述.当 $g_{sw}(r)$ 与 ρ_s 二次关系时,这时一对溶质粒子的碰撞将引起溶剂结构的改变,这种改变可以用二阶重组组织能和二阶重组组织熵描述.

值得一提的是,尽管本文的计算结果只适用于低密度的二元溶液,但是文中提出的二阶重组组织能和二阶重组组织熵的概念不仅适用于低密度的二元溶液,也适用于高密度情形.如果研究多个溶质粒子的

碰撞对溶剂结构的影响,可以引入更高介次的重组组织能和重组组织熵.

此外,本文的结果可以方便地推广到低密度的多元溶液.

参 考 文 献

- [1] Hiroshi Matsuo, Eric C H To, Densie C Y Wong, *et al.* *J. Chem. Phys. B*, 1999, **103**: 2981
- [2] Zhou Jian (周健), Lu Xiaohua (陆小华), Wang Yanru (王延儒), Shi Jun (时钧). *J. Chem. Ind. & Eng. (化工学报)*, 2000, **51**: 143
- [3] Mironel Enescu, Bernard Levy, Victor Gheorghie. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 1073
- [4] Qishi Du, Dmitrii Beglov, Benoit Roux. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 796
- [5] Lazaidis T. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 3531
- [6] Lazaidis T. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 3542
- [7] Lazaidis T. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 635
- [8] Nobuyuki Matubayasi, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 10640
- [9] Hasiang - Ai Yu, Karplus M. *J. Phys. Chem.*, 1988, **89**: 2366
- [10] Baranyai A, Evans J D. *J. Phys. Rev. A*, 1989, **40**: 3817
- [11] Chandler D. *The Liquid State of Matter: Fluids, Simple and Complex*. Edited by Montroll E W, Lebowitz J L. North-Holland, New York, 1982. Vol. 8. 275
- [12] Zhong Yunxiao (钟云霄). *Thermodynamics and Statistical Physics (热力学与统计物理)*. Beijing(北京): Science Press (科学出版社), 1988.

Reorganized Properties of Solvent in the Low Density Solution

Chu Jun* , Xu Xianfeng

(Department of Applied Physics, Petroleum University Shandong, Dongying 257062)

Abstract The microstructure of solution is analyzed using statistical thermodynamics. The result shows that a single solute molecule may cause the rearrangement of solvent molecules around the solute. The interaction between two solute molecules will lead to rearrangement of solvent molecules when the concentration of the solution is large enough. To describe the reorganization properties of finite concentration solution, the new concepts of second order reorganization energy and reorganization entropy, which can describe macroscopically the reorganization properties due to interaction between two solute molecules are proposed. Formulas of first and second order reorganization energy and reorganization entropy are obtained by using cluster expansion method. Relation between radial distribution function of a pair of solvent molecules and chemical potential of solute and solvent is derived. The macroscopic criterion for determining infinite dilution is obtained by use of the relation. The theory of this paper can be used in the case of low density.

Key word Reorganization of solvent, Reorganization energy, Reorganization entropy, Cluster expansion

* To whom correspondence should be addressed, E-mail: apphy@hdpu.edu.cn