

用统计物理团展开理论计算 TBP、DBP与溶剂二元体系的活度系数

钟云霄

(北京大学技术物理系)

本文用硬球加上固有电偶极矩的分子模型,应用团展开理论的 Percus-Yevick 方程的解,计算了在温度20℃时,磷酸三丁酯(TBP)与磷酸二丁酯(DBP)溶解于 CHCl_3 , C_6H_6 , CCl_4 , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 中时溶剂的活度系数。当 TBP 及 DBP 的克分子分数小于0.5时,计算结果与实验结果比较符合。

一、引言

经典统计的团展开方法(Cluster expansion method)由 J.E. Mayer^[1,2]提出以后,在最近十多年内有着较大的发展,形成了一套比较系统的理论^[3,4]。在计算电解质溶液的热力学函数方面有一些比较成功的应用^[5,6];但在利用团展开理论计算非电解质溶液的活度系数方面,工作做得很少。P.A. Zagorets 等^[7]应用 McMillan-Mayer^[2]的公式计算烷基铵盐溶解于苯时苯的活度系数,从而定出了比较合理的铵盐有效直径。但由于数学上的困难,只计算了 Mayer 第一项不可约积分。本文利用了 M.S. Wertheim^[8,10]以及 E. Thiele^[9]的硬球加上固有电偶极矩的分子模型所得的 Percus-Yevick (P-Y) 积分方程的严格解,结合 McMillan-Mayer 的渗透压统计理论,计算了 TBP 与 DBP 溶解于 CHCl_3 , C_6H_6 , CCl_4 及 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 中时,溶剂的活度系数。在 TBP 与 DBP 的克分子分数小于0.5时,与 T.V. Healy 等^[11]、C.K. Харченко 等^[12]以及 В.А. Михайлов 等^[13]所得的实验数据比较符合。

二、基本原理

众所周知,若以 P_0 代表纯溶剂的蒸气压, P_1 代表溶剂的克分子分数为 x_1 时的蒸气压, n_1 为溶剂的分子数密度, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度,则渗透压 P_{osm} 为^[17]:

$$P_{osm} = -n_1 k T \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right).$$

若以纯溶剂为标准态,则 $P_1/P_0 = \gamma_1 x_1$, 其中 γ_1 即溶剂的活度系数。代入上式得:

$$-\ln \gamma_1 = \frac{P_{osm}}{n_1 k T} + \ln x_1. \quad (1-1)$$

1980年10月6日收到。

只要从统计理论计算出渗透压 P_{osm} , 就可以从(1-1)式计算溶剂的活度系数 γ_1 .

(1) 渗透压的统计公式 从统计物理, 我们知道, 一粒子数可变的系统的统计性质是用巨正则系综来描述的. 以 Ξ 代表巨正则系综的配分函数, 为了简单, 我们设系统只由两种组元所组成, 其分子数以 N_1, N_2 代表, 则

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{1}{N_1! N_2!} Z_1^{N_1} Z_2^{N_2} Q. \quad (1-2)$$

$$Q = \int \cdots \int_V \exp[-\beta U(\{N_1\}, \{N_2\})] d\{N_1\} d\{N_2\}. \quad (1-3)$$

$$Z_i = \left(\frac{2\pi m_i}{\beta} \right)^{3/2} e^{\beta \mu_i}, \quad i=1, 2. \quad (1-4)$$

其中 $\beta = \frac{1}{kT}$, $\{N_i\}$ 代表第 i 组元分子的全部空间坐标, μ_i 为第 i 组元的化学势, m_i 为粒子质量, U 为分子之间相互作用位能, Q 称为位形积分, Z_i 为第 i 组元的逸度(fugacity). 当 $U \rightarrow 0$ 时, $Z_i \rightarrow n_i$, n_i 为第 i 组元单位体积的分子数, V 为系统体积. 以 P 代表系统所受压强, 则有

$$PV = kT \ln \Xi. \quad (1-5)$$

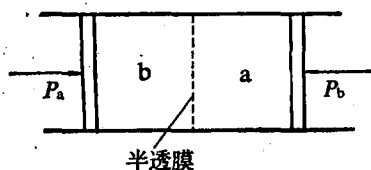


图1 渗透压示意图

现把(1-5)式用到渗透压问题上, 如图1所示. 以 Ξ_a 及 Ξ_b 分别代表纯溶剂以及溶液的配分函数, 则有

$$\Xi_a = \exp[\beta P_a V].$$

$$\Xi_b = \exp[\beta P_b V].$$

因而 $\Xi_b/\Xi_a = \exp[\beta(P_b - P_a)V] = \exp[\beta P_{osm} V]$. 其中 $P_{osm} = P_b - P_a$ 为渗透压. 以 Ξ_{osm} 代表与渗透压 P_{osm} 相应的配分函数, 则有:

$$\Xi_{osm} = \exp[\beta P_{osm} V] = \Xi_b / \Xi_a. \quad (1-6)$$

根据McMillan-Mayer理论^[14], 当溶液的溶质只有一种时, Ξ_{osm} 可以表示为:

$$\Xi_{osm} = \sum_{N_2 \geq 0} \frac{1}{N_2!} Z_2^{N_2} \left[\cdots \int \exp[-\beta \bar{U}(\{N_2\})] d\{N_2\} \right]. \quad (1-7)$$

其中 N_2 为溶质的分子数, $\bar{U}$ 为溶质分子的平均力位能, Z_2 为溶质分子的平均逸度. 所谓平均力位能, 是指溶质分子所受的力(来自于其它溶质分子以及所有的溶剂分子的作用)对溶剂分子的各种不同位形作平均. 平均逸度与溶质分子的逸度只差一常数倍. 即

$$Z_2 = L Z_2, \quad L = \lim_{Z_2 \rightarrow 0} \left(\frac{n_2}{Z_2} \right). \quad (1-8)$$

L 与无限稀溶液中的 Ostwald 溶解系数 S 相等.

$$S \equiv (n_2/n_{2g})_{n_2 \rightarrow 0}.$$

n_2 是溶质在溶液中的分子数密度, n_{2g} 是与溶液平衡的蒸汽中溶质分子数密度, 当溶液无限稀时, $n_{2g} \rightarrow Z_2$, 故 $L \rightarrow S$. 对逸度来说, 差一常数是无关紧要的.

要严格计算平均力位能, 在数学上碰到很大困难. 本文采用下述方法来近似解决: 假定溶质两分子之间的相互作用位能是具有一个硬球核心的电偶极矩位能, 对溶剂分子各种可能

位形的平均效果用溶剂的介电常数来表示, 即

$$\bar{U}(\{N_z\}) = \sum_{i \neq j} U_{ij}(r). \quad (1-9)$$

而

$$U_{ij}(r) = \infty, \quad \text{当 } r \leq R. \\ U_{ij}(r) = \frac{m^2}{\epsilon_1 r^3} \left[\frac{3}{r^2} (\vec{r} \cdot \vec{S}_i)(\vec{r} \cdot \vec{S}_j) - \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right], \quad \text{当 } r > R. \quad (1-10)$$

这里 U_{ij} 为溶质分子中第 i 个分子与第 j 个分子的相互作用位能, r 为 i, j 两分子之间距离, R 为溶质分子硬球核心的有效直径, m 为溶质分子电偶极矩, $\vec{S}_i, \vec{S}_j$ 为 i, j 两分子电偶极矩方向的单位矢量, ϵ_1 为溶剂的介电常数。

比较(1-7)与(1-2)、(1-3)可以看出, 当用平均力位能代替真正位能时, 与渗透压相对应的巨配分函数, 与单组元系统的巨配分函数完全相同。因此只要计算单组元系统的配分函数, 用平均力位能代替位能, 相应的压强就是渗透压。

(2)P-Y方程 系统的压强, 除了利用(1-5)式通过计算巨配分函数以外, 还可通过空间相关函数 g 来计算。对一单元系统, 分子之间作用力只是二体力的情况下, 系统的压强可以写成为^[15,16]:

$$P = nkT - \frac{n^2}{6} \int r \frac{dU(r)}{dr} g(r) d^3\vec{r}. \quad (1-11)$$

以 $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ 分别代表两分子的位置坐标, 则 $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ 为两分子之间的距离, $U(r)$ 为两分子之间的相互作用位能, $g(r)$ 即两分子空间相关函数, 其物理意义就是: $n^2 g(r) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$ 为系统在 $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ 处必须各有一个分子, 而系统中其它分子的位置则为任意的几率。一般情况下, 以符号 1 与 2 代表 $\vec{r}_1$ 与 $\vec{r}_2$, 而以 $g(1, 2)$ 代替 $g(r)$ 来表示 1, 2 两分子的相关函数。(1-11)式中的 n 为分子数密度, $d^3\vec{r}$ 即体积元。

$$\text{令 } h(1, 2) \equiv g(1, 2) - 1. \quad (1-12)$$

$h(1, 2)$ 也称为两分子相关函数。团展开理论把 $h(1, 2)$ 表示为如下图形之和^[17]:

$$h(1, 2) = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots \quad (1-13)$$

即, 等于两个白 1 点, 没有或有任意多个黑 n 点, 以 f 棒相联接的、没有铰链点的简单联通图形之和。这里每一个图形都代表一个积分, f 棒代表与两分子位置有关的函数, 在这里即 Mayer 函数。

$$f(i, j) \equiv e^{-\beta U(i, j)} - 1. \quad (1-14)$$

例如

$$\text{---} = n \int f(1, 2) f(2, 3) f(1, 3) d(3).$$

白 1 点表示位置, 黑 n 点表示对该点坐标积分并乘以 n , 上式中的 $d(3)$ 即体积元 $d^3\vec{r}_3$ 的简写。铰链点是这样的点: 若把这一点取掉, 图形至少分成两部分, 而且至少其中有一部分没

有白点。

从 $h(1,2)$ 又引进了另一个相关函数, 称为直接相关函数, 以 $C(1,2)$ 表示, 为下列一系列图形之和:

$$C(1,2) = \text{---} + \triangle + \square + \diamond + \dots \quad (1-15)$$

即, 等于两个白 1 点, 没有或有任意多个黑 n 点, 用 f 棒连结而成的, 没有铰链点也没有割点的简单联通图形之和。

所谓割点是这样的点: 去了这点后, 图形至少分成两部分, 两个白 1 点被分在两部分中。

$C(1,2)$ 与 $h(1,2)$ 存在着以下关系式:

$$h(1,2) = C(1,2) + \int n(3) C(1,3) h(2,3) d(3). \quad (1-16)$$

(1-16) 式称为 Ornstein-Zernike 积分方程, 简称 O-Z 方程。为了解 O-Z 方程, 再把图形分类。令 $t(1,2)$ 为 $h(1,2)$ 中所有有割点的图形之和, 即

$$t(1,2) = h(1,2) - C(1,2). \quad (1-17)$$

$S(1,2)$ 为 $C(1,2)$ 中的部分图形之和, 这些图形为:

$$S(1,2) = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots \quad (1-18)$$

即, 等于两个白 1 点, 两个或两个以上黑 n 点, 由 f 棒联结而成的, 既没有铰链点又没有割点, 任两黑点之间至少有一条不通过白点的路相联, 两白点之间没有 f 棒的图形之和。

这样分类的结果, 可以得到

$$C(1,2) = [f(1,2) + 1] \exp[t(1,2) + S(1,2)] - 1 - t(1,2) \quad (1-19)$$

和

$$g(1,2) = h(1,2) + 1 = [f(1,2) + 1] \exp[t(1,2) + S(1,2)]. \quad (1-20)$$

(1-16)(1-19)(1-20) 就是用团展开理论得到的计算 $h(1,2)$ 或 $g(1,2)$ 的基本方程。由于未知数多于方程数, 因而必须作近似处理。

① HNC(Hypernetted Chain) 近似: 忽略(1-19)与(1-20)中的 $S(1,2)$ 得

$$C^{\text{HNC}} = (f+1) \exp[t] - 1 - t.$$

$$g^{\text{HNC}} = (f+1) \exp[t]. \quad (1-21)$$

② P-Y 近似: 令(1-21)式中的 $\exp[t] \sim 1+t$, 则得:

$$C^{\text{PY}} = f(1+t)$$

$$g^{\text{PY}} = (1+f)(1+t). \quad (1-22)$$

(1-22) 式与(1-16)式结合在一起称为 P-Y 方程。

(3) P-Y 方程的解. M.S. Wertheim^[8] 及 E. Thiele^[9] 用硬球模型解出了 P-Y 方程, M.S. Wertheim 进一步用硬球核心加固有电偶极矩模型解出了 P-Y 积分方程。其结果如下:

两分子间作用位能 $U(r)$ 为:

$$U(r) = \infty, \text{ 当 } r \leq R.$$

$$U(r) = -\frac{m^2}{r^3} \left[\frac{3}{r^2} (\vec{r} \cdot \vec{S}_1)(\vec{r} \cdot \vec{S}_2) - \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right], \text{ 当 } r > R. \quad (1-23)$$

所用符号与(1-10)式相同, 只是分母中少一个介电常数 ϵ_1 . 解得:

$$P = nkT \frac{3x^2 + 2x + 1}{(x-1)^2} - 3ykTnK. \quad (1-24)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{\pi}{6} R^3 n. \\ 3y &= \frac{(1+4\xi)^2}{(1-2\xi)^4} - \frac{(1-2\xi)^2}{(1+4\xi)^4}. \\ \xi &= Kx. \\ y &= \frac{4\pi m^2 n}{kT}. \end{aligned} \right\} \quad (1-25)$$

三、计算结果及讨论

现在把 Wertheim 的结果用于计算渗透压. 即只要将(1-10)式位能代替(1-23)式位能, (1-24)式的压强 P 就相当于渗透压 P_{osm} 了.

以 ρ_1, ρ_2 以及 M_1, M_2 分别为溶剂和溶质的密度 (单位体积质量) 以及克分子量, N_1, N_2 为溶剂与溶质的总分子数, N_A 为阿佛伽德罗常数. 则

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{N_1 M_1}{N_A V_1}, & \rho_2 &= \frac{N_2 M_2}{N_A V_2}. \\ n = n_1 + n_2 &= \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} = \frac{\frac{N_1 + N_2}{N_A \rho_1} + \frac{N_2 M_2}{N_A \rho_2}}{1} \\ &= \frac{1}{\frac{M_1}{N_A \rho_1} + x_2 \left(\frac{M_2}{N_A \rho_2} - \frac{M_1}{N_A \rho_1} \right)}. \end{aligned} \quad (2-1)$$

其中

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n}. \quad (2-2)$$

为溶质的克分子分数. 则

$$P_{osm} = nx_2 kT \left[\frac{3x^2 + 2x + 1}{(x-1)^2} - 3yK \right]. \quad (2-3)$$

其中

$$y = \frac{4\pi m^2}{9\epsilon_1 kT} nx_2. \quad (2-4)$$

$$3y = \frac{(1+4\xi)^2}{(1-2\xi)^4} - \frac{(1-2\xi)^2}{(1+\xi)^4}. \quad (2-5)$$

$$K = \xi/x. \quad (2-6)$$

$$x = \frac{\pi}{6} R^3 n x_2. \quad (2-7)$$

在计算中 R 是一个未知量, 在这里作为待定参量与实验数据比较而得。本文用的溶剂共有四种: CHCl_3 , C_6H_6 , CCl_4 , 及 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 。溶质有两种: TBP 与 DBP。已知数据列于表1。

表1 几种溶质与溶剂的有关常数^[11,18,19]

溶质或溶剂	TBP	DBP	CHCl_3	C_6H_6	CCl_4	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$
电偶极矩	3.07 Debye	3.17 Debye				
介电常数			4.85	2.28	2.21	1.90
分子量	266.37	185.14	119.38	78.11	153.826	100.20
密度, 克/厘米 ³	0.973	1.057	1.489	0.879	1.595	0.684

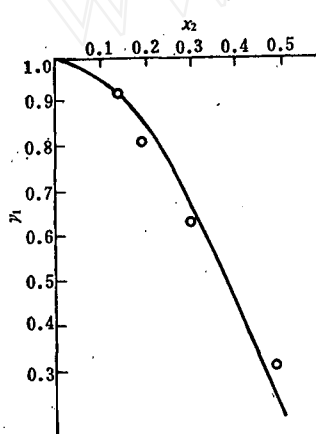


图2 CHCl_3 活度系数随 TBP 克分子分数的变化 ($R=6\text{\AA}$)

——为本文计算结果; ○为文献[12]实验结果。

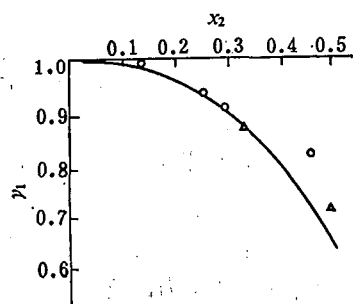


图3 CCl_4 活度系数随 TBP 克分子分数的变化 ($R=4.5\text{\AA}$)

——为本文计算结果;
○——文献[12]; △——文献[11].

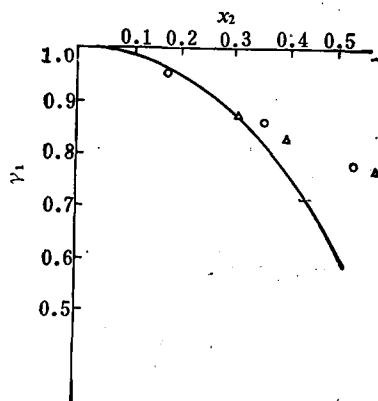


图4 C_6H_6 活度系数随 TBP 克分子分数的变化 ($R=4.6\text{\AA}$)

——为本文计算结果; ○——文献[12];
△——文献[11].

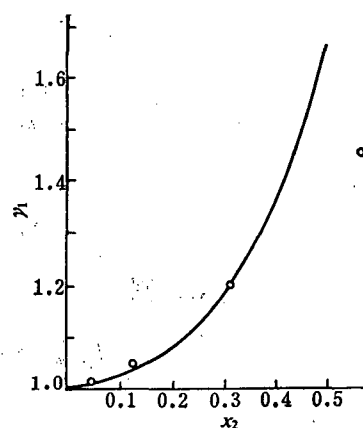


图5 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 活度系数随 TBP 克分子分数的变化 ($R=3.1\text{\AA}$)

——为本文计算结果; ○——文献[12].

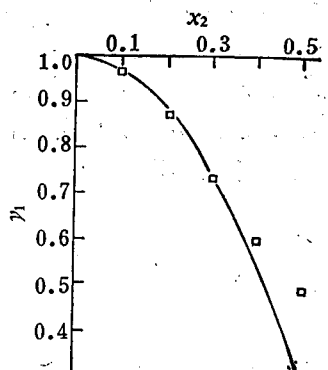


图6 CHCl_3 的活度系数随DBP克分子分数的变化 ($R=5\text{\AA}$)
——为本文计算结果; $\square$ ——文献[13].

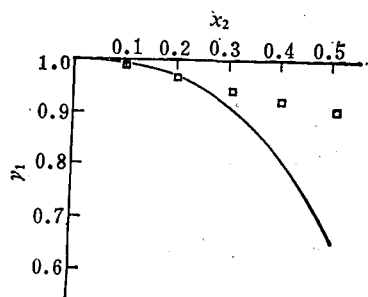


图8 CCl_4 的活度系数随DBP的克分子分数的变化 ($R=4.4\text{\AA}$)
——为本文计算结果; $\square$ ——文献[13].

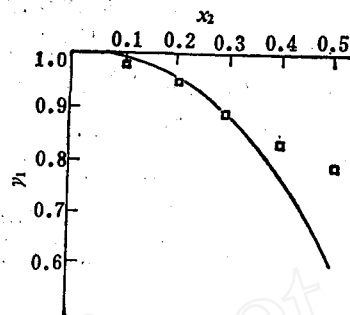


图7 C_6H_6 的活度系数随DBP克分子分数的变化 ($R=4.5\text{\AA}$)
——为本文计算结果; $\square$ ——文献[13].

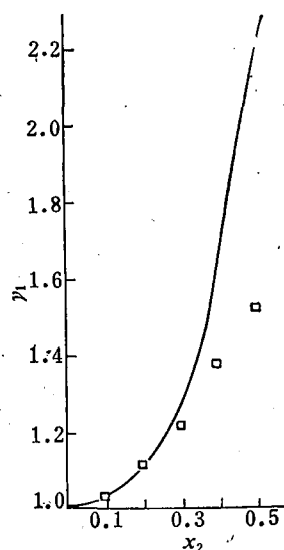


图9 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 的活度系数随DBP克分子分数的变化 ($R=3.1\text{\AA}$)
——为本文计算结果; $\square$ ——文献[13].

计算结果如图2—9所示。计算时两种溶质硬球有效直径 R 随着溶剂的介电常数 ϵ_1 有着相应的变化, 这变化如表2所示。从图2—9的结果可以看出, 在 $x_2 < 0.5$ 时, 溶剂的活度系数随克分子分数 x_2 的变化趋势基本上与实验结果是符合的, 但计算结果变化得太快, 在浓度较大时, 计算结果与实验数据的差别对溶剂 C_6H_6 与 CCl_4 显得更为突出。这说明了理论还需要改进, 其原因需要进一步探索。从表2可以看出, TBP与DBP的有效直径 R 随着溶剂的介电

表2 溶质的有效直径随溶剂介电常数的变化

溶 剂	CHCl_3	C_6H_6	CCl_4	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$
溶剂的介电常数	4.85	2.28	2.21	1.9
TBP 的有效直径, $\text{\AA}$	6	4.6	4.5	3.1
DBP 的有效直径, $\text{\AA}$	5	4.5	4.4	3.1

常数的增加而增加。这种现象可以初步作这样的解释：溶剂介电常数大，分子的电偶极矩（固有的或诱导的）也大，在溶质分子周围容易吸附较多的溶剂分子，使得溶质的有效直径也变大。这与溶剂的活度系数随着介电常数的变大而变小的结果也是相符合的，在 TBP（或 DBP）的浓度一定时，介电常数越大，活度系数越小。如 TBP 的克分子分数 $x_2=0.2$ 时， CHCl_3 的活度系数为 0.837； C_6H_6 的活度系数为 0.953； CCl_4 的活度系数为 0.962； $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 的活度系数为 1.082。溶质分子对溶剂分子的吸附正是使溶剂活度系数变小的原因之一。

本文中一些实验数据由王文清付教授提供，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 梅逸 (Mayer), 统计力学, 高等教育出版社, 1957
- [2] W. G. McMillan and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **13**, 276 (1945).
- [3] B. J. Berne, *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 5, *Statistical Mechanics*, New York, 1977.
- [4] Harold L. Friedman, *Ionic Solution Theory*, New York, 1962.
- [5] Harold L. Friedman et al., *J. Phys. Chem.*, **74**, 3756 (1970).
- [6] J. C. Rasaiah et al., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2742 (1968); **50**, 3965 (1969).
- [7] P. A. Zagorets et al., *ISEC* vol.1, 3 (1974).
- [8] M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 321 (1963).
- [9] E. Thiele, *J. Chem. Phys.*, **39**, 474 (1963).
- [10] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4291 (1971).
- [11] T. V. Healy et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 137 (1959).
- [12] С. К. Харченко и др., *Известия Сиб. Отд. АН СССР, Серия Химия*, **11** (3), 30 (1964).
- [13] В. А. Михайлов и др., *Известия Сиб. Отд. АН СССР, Серия Химия*, **2** (1), 3 (1967).
- [14] B. J. Berne, *Modern Theoretical Chemistry* 5, New York, 1977.
- [15] Harold L. Friedman, *Ionic Solution Theory*, New York, 1962, p. 99.
- [16] 唐有祺, 统计力学及其在物理化学中的应用, 科学出版社, 1974, 474页。
- [17] 傅鹰, 化学热力学, 科学出版社, 1964, 240页
- [18] О. А. Осипов, В. И. Минкин, *Справочник по дипольным Моментам*, Москва, 1965.
- [19] 徐光宪, 萃取化学原理讲义 (北京大学内部资料)。

CALCULATION OF THE ACTIVITY COEFFICIENT OF TWO COMPONENT SYSTEM (TBP, DBP AND SOLVENT) BY THE CLUSTER EXPANSION METHOD

ZHONG YUN XIAO

(Department of Technical Physics, Beijing University)

ABSTRACT

The activity coefficients of the solvents CHCl_3 , C_6H_6 , CCl_4 , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (in TBP and DBP solutions) were calculated by the P-Y equation of the cluster expansion method, the solute molecules being treated as electric dipoles with hard spherical cores. Pretty good agreement between calculated and experimental values is obtained for solutions of concentrations less than 0.5 mole fraction.