

在混合物热力学的章节中,我们定义了理想混合物,并指出其各混合函数的特点((??)和(??))。在这里定义一种简单的非理想溶液。对于液态混合物(溶液),如果其混合熵变与理想混合物相同,即

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

但是混合焓变与理想混合不同,即 $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$, 那么我们就称这种溶液是正规溶液(regular solution)。

无论是理想溶液、正规溶液还是真实的溶液,到目前我们只有关于它们的一般热力学关系。比如,凡是正规溶液 $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$, 这是事物的共性表述。具体 $\Delta_{\text{mix}}H$ 的表达式是什么,是体系特性的体现,随具体试样不同而不同。这种表现体系特性的规律是需要从微观模型出发,通过统计力学给出的。本节介绍一种简单的微观模型,叫做格子模型(lattice model)。在格子模型中我们能复现理想或正规溶液混合熵变表达式,而且能给出正规溶液非零混合焓变的一种表达式。通过这个过程我们也能了解,溶液体系的熵、焓的微观来源是什么。

0.0.1 小分子溶液的内能的微观根源

热力学系统的内能(或称热力学能)是除开其作为一个整体质心运动的动能,以及其处于外场下的势能之外,体系内部的总能量。若体系由 N 个经典微观粒子组成,那么在没有外场时,这种热力学体系的内能是其内部的动能和势能之和。在任一瞬间这 N 个粒子的总能量 E_N 可写成:

$$E_N = K_N + V_N$$

其中 K_N 和 V_N 分别是这 N 个粒子的瞬时总动能和总势能。若这 N 个粒子的瞬时位置是 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, 动量是 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$, 则 K_N 和 V_N 分别只与动量和位置有关*。瞬时总动能 K_N 可直接写出来

$$K_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\|\mathbf{p}_i\|^2}{m}$$

其中 m 是粒子的质量。在没有外场时,瞬时总势能就是粒子间相互作用势的总和。一般地,我们只能写成

$$V_N = V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

在恒温恒容的热力学平衡态下,宏观体系的内能是体系内部总能量的系综平均:

$$U = \langle E_N \rangle = \langle K_N \rangle + \langle V_N \rangle$$

其中系统的平均总动能正比于温度 $\langle K_N \rangle \propto T$, 因此恒温过程的内能变化 ΔU 仅依赖体系的平均势能 $\langle V_N \rangle$ 的变化。为此我们需要更加具体地考虑 $V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$

一般地,粒子间的相互作用是“多体”的。比方说,如果体系只有两个粒子 1 和 2,我们知道它们的相互作用势能随距离的函数 $u(r_{12})$, 那么当体系有三个粒子 1、2 和 3 时,它们的总相互作用势能未必直接等于加和 $u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23})$, 而必须另外考虑一种三体相互作用势。大量理论与实验表明:在许多简单原子流体及一定条件下,只考虑二体项已能较好描述宏观与结构性质;但在极化、氢键、金属键或高精度需求下,三体及更高阶项往往不可忽略。此时瞬时总势能可以写成

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

其中 r_{ij} 是第 i 个粒子与第 j 个粒子之间的距离,即 $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$, $u(r)$ 是两粒子相互作用势能随距离的函数。图1展示了 $u(r)$ 的一种典型曲线形状。

*前提是一个没有外场作用的保守体系,但理解这些术语需要经典力学知识。

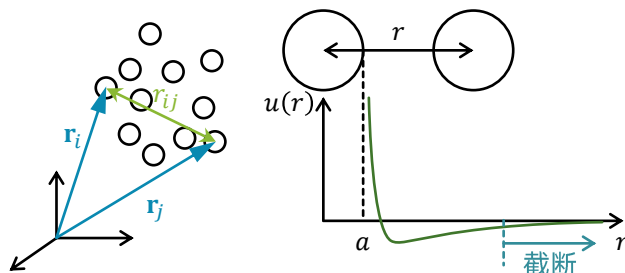


图 1: 用于说明粒子相互作用势的示意图。任意两个粒子 i 和 j 的相互作用势依赖它们的距离 r_{ij} , 可由热能函数 $u(r)$ 来描述。对于硬球粒子, r 的取值范围是 $[2a, \infty)$, a 是粒子的半径。无论 $u(r)$ 的具体形式, 在 $r \rightarrow \infty$ 时 u 总是趋于零。因此为了简化可设置某截断值, 不考虑距离大于这个值的粒子间作用势(见正文介绍)。

由于相互作用势 $u(r)$ 总是规定在 $r \rightarrow \infty$ 处为零。我们可以认为距离大于某个值的两个粒子的势能贡献小到可以忽略。从而少算很多对粒子。以下举两例典型的相互作用势进行考察。

两个相同半径 a 的球形粒子间的范德华作用势是

$$u_{\text{vdW}}(r) = -\frac{A_H a}{6r}$$

其中 A_H 是 Hamaker 常数, 它与粒子作为一个实际物质被诱导出偶极矩的难易程度有关, 负号使作用势取负值, 这是因为惯例上以负值的作用势表示吸引作用势。 A_H 的值一般在 -10^{19} J 到 -10^{20} J 。我们可以用热运动单位能量 $k_B T$ 作为一个判据, 如果吸引势能的大小小于 $k_B T$, 它将无法束缚粒子的热运动。由 $|u_{\text{vdW}}(r)| < k_B T$ 得 $r > A_H a / (6k_B T) \equiv r_{\text{cut}}, r_{\text{cut}}$ 是我们按这个标准定义的截断距离。在 30°C 时, 水分子 ($A_H = 3.7 \times 10^{-20} \text{ J}$) 之间的作用势截断距离 $r_{\text{cut}} \approx 1.5a$ 。可见, 范德华势对总势能的贡献, 一般只需考虑相邻两粒子间的加和即可。

在水中, 同种电荷的单价电解质之间的静电势

$$u_{\text{el}}(r) = \frac{1}{k_B T} \lambda_B \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

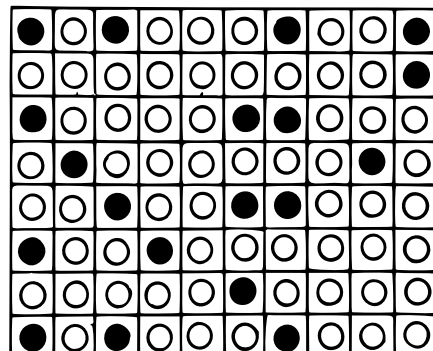
其中 λ_B 是 Bjerrum 长度, κ^{-1} 是 Debye-Hückel 屏蔽长度。在室温下, 1 mmol L^{-1} 的 NaCl 水溶液, $\lambda_B \approx 0.71 \text{ nm}$, $\kappa^{-1} \approx 0.074 \text{ nm}$ 。令 $|u_{\text{el}}(r)| < k_B T$ 得 $r_{\text{cut}} \approx 7.1a$ 。可见, 静电相互作用在两、三个分子的距离范围内都是十分重要的势能贡献。所以我们常说, 范德华作用是短程作用, 静电作用是长程作用。

尽管采用了截断距离的近似能让我们少算好多对粒子的势能, 但这只对计算机模拟时减少计算量有利。在一定温度下, 宏观上处于平衡态的体系, 微观下粒子一直在运动。宏观性质的系统平均是按各微观状态出现概率求得的数学期望。如果只有草稿纸和铅笔, 沿着上述思路是很难继续下去的。下面引入格子模型和平均场假定来计算内能。

0.0.2 格子模型

我们假想溶液体系所占体积被划分成网格, 格子的大小都相同。无论是溶剂还是溶质分子, 每个分子只能放在一格, 这相当于认为溶质和溶剂分子的大小相同, 且混合前后体积不变, 即 $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ 。

在 3 维空间中, 我们可以设定这套网格的配位数 z , 即每个格子周围相邻的格子个数。在三维空间中, 尺寸相同的球的堆积密度与堆积的方式有关, 造成不同的配位数。显然, 需要 $z \geq 2$ 才有可能构成可在三维空间中延展的网格结构。最紧密的堆砌方法是面心立方 (face-centered cubic, FCC) 或六方密排 (hexagonal close-packed, HCP), 它



们的配位数都是12。因此 z 的理论上的取值范围须是2 到12, 实际体系 z 一般大于6。此外, 液体中的分子不是静止不动的。所以在任一瞬间, 各分子都并不精确地落在一套周期性的晶格内。因此, 格子模型的配位数仅反映液态体系中平均而言每个分子邻近的分子数, 故 z 可取 6 至 12 间的任意一个有理数。

我们马上会看到, 格子模型和平均场思想简化了我们考虑体系的总势能的难度。现在, 我们只考虑处于相邻格子的两个分子间的势能对总势能的贡献, 这相当于取 $r_{\text{cut}} = 2a$ 。这对于仅有范德华作用势的体系是比较合理的近似。既然任意两个相邻分子的间距都是 $2a$, 那么势能只需考虑三个定值:

$$\varepsilon_{11} = u_{11}(2a), \quad \varepsilon_{22} = u_{22}(2a), \quad \varepsilon_{12} = u_{12}(2a)$$

其中 $u_{11}(r)$ 、 $u_{22}(r)$ 和 $u_{12}(r)$ 分别是两溶剂分子间、两溶质分子间以及一溶剂分子与一溶质分子间的相互作用势能函数。由于分子种类不同, 它们应是不同的势能函数。

之前已经说过, 恒温过程内能变化仅依赖体系的平均势能的变化; 只考虑二体相互作用势时, 体系的总势能是各对粒子间作用势能之和。现在如果进一步只考虑最邻近两原子间的作用势能, 那么体系的内能就是所有相邻格子间势能之和。为此我们规定一些记号和变量。如果记“(i-j)”为组份 i 粒子和组份 j 粒子处于相邻格子的情况, $i, j = 1, 2$, 记 zP_{ij} 是网格中所有 (i-j) 的个数*, 那么有

$$U_{\text{溶液}} = zP_{11}\varepsilon_{11} + zP_{12}\varepsilon_{12} + zP_{21}\varepsilon_{21} + zP_{22}\varepsilon_{22}$$

我们可以通过以下讨论进一步把上式中的 P_{11} 和 P_{22} 用 P_{12} 表示。已知网格中放了 N_1 个溶剂分子, 每个溶剂分子周围有 z 个格子, 那么 N_1z 这个数就把所有 (1-1) 相邻对计算了两次, 再加上所有的 (1-2) 相邻对, 写成式子就是

$$N_1z = 2zP_{11} + zP_{12}$$

即

$$N_1 = 2P_{11} + P_{12}$$

同理有

$$N_2 = 2P_{22} + P_{12}$$

在这里我们用到了 $P_{21} \equiv P_{12}$ 。用这两个关系就可以消去 $U_{\text{溶液}}$ 中的 P_{11} 和 P_{22} , 得

$$U_{\text{溶液}} = \frac{1}{2}N_1z\varepsilon_{11} + \frac{1}{2}N_2z\varepsilon_{22} + zP_{12}\Delta\varepsilon$$

其中 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$ 是交换能 (*interchange energy*)。纯物质的内能可通过令上式的 $N_1 = 0$ 和 $N_2 = 0$ 得到。混合内能变就是

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}U = zP_{12}\Delta\varepsilon \quad (1)$$

由于我们假定了 $\Delta_{\text{mix}}V = 0$, 因此将有 $\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}U + p\Delta_{\text{mix}}V = \Delta_{\text{mix}}U$, 也体现在上式了。我们可以看到, 在格子模型的帮助下, 对于仅考虑最邻近两原子间的作用势能的体系, 混合内能变的表达式写成了体系的化学特异性参数—— z 和 $\Delta\varepsilon$ ——与混合物的组成参数 P_{12} 的乘积。诚然, P_{12} 与溶液的组成 x_1 和 x_2 的直接关系, 还有待推导, 这将会在后面解决。

* P_{ij} 是一个概率, 表示在任意两个相邻格子中, 一个格子是组份 i 的粒子, 另一个格子是组份 j 的粒子的概率。然而读者在这里只需要理解整个乘积 zP_{ij} 是 (i-j) 的个数即可。

0.0.3 溶液的熵的微观根源

当分子数 N 非常大时, 热力学系统在定温定压下或定温定容下某宏观状态的熵都近似于内能相同的孤立系统表达式, 即

$$S \approx k_B \ln \Omega$$

其中 Ω 是具有与实际关注的系统相同的分子数、相同的体积以及相同的内能的孤立系统的可取微观状态数。对于一个由 N 个微观粒子组成的经典力学系统, 一组位置 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 和动量 $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ 的取值就唯一确定系统的一个微观状态。所以 Ω 就是表示这个孤立系统在定温定容定内能下可以取多少种不同值的一组 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ 。这将是一个天文数字, 但我们坚持继续讨论下去。

注意到, 经典力系的动量与位置取值相互独立, 意思是说, 体系可以取的动量值个数不依赖体系已取的位置值, 反之亦然。那么, 若体系可取 Ω_m 种动量值和 Ω_c 种位置值*, 则总共可取的微观状态数将直接是它们的乘积 $\Omega = \Omega_m \Omega_c$ 。再考虑到, 溶质与溶剂混合前、后温度是相同的, 由温度“平均动能”的物理意义, 我们不难接受这一说法: 混合前、后 Ω_m 相同的说法†。此时混合前后体系的熵变化

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= S_{\text{溶液}} - S_{\text{纯组份}} \\ &= k_B (\ln \Omega_m + \ln \Omega_{c, \text{溶液}} - \ln \Omega_m - \ln \Omega_{c, \text{纯组份}}) \\ &= k_B (\ln \Omega_{c, \text{溶液}} - \ln \Omega_{c, \text{纯组份}}) \\ &= \Delta_{\text{mix}} S_c \end{aligned}$$

其中 $S_c = k_B \ln \Omega_c$ 叫位形熵(configurational entropy)。上式表明, 对于等温混合过程, 只需统计混合前后位形数 Ω_c ——即分子空间排布的方法数——的变化, 就能得到体系的混合熵变了。

在格子模型中, 分子空间排布的方法数可抽象成一个组合数问题。若考虑把 N_1 个溶剂分子和 N_2 个溶质分子依次放入 $N = N_1 + N_2$ 个格子中, 总共有 $N!$ 种放法。但由于同组分的分子是不可区分的, 因此还要除以 $N_1!N_2!$ 。于是溶液分子的位形数是

$$\Omega_{c, \text{溶液}} = \frac{N!}{N_1!N_2!} \quad (2)$$

在混合前, 组份 1 和 2 处于纯物质状态, 相当于把 N_1 个溶剂分子放入一个盒子中, 以及把 N_2 个溶剂分子放入第二个盒子中的方法——只有一种。因此 $\Omega_{c, \text{纯组份}} = 1, S_{c, \text{纯组份}} = 0$ 。混合熵变就是

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= k_B \ln \Omega_{c, \text{溶液}} \\ &= k_B [\ln (N!) - \ln (N_1!) - \ln (N_2!)] \end{aligned}$$

当 N 很大时, 可以用 Stirling 近似(Stirling's approximation):

$$\ln (N!) \approx N \ln N - N$$

代入上式, 得

$$\Delta_{\text{mix}} S = -k_B (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (3)$$

我们发现, 这个混合熵变表达式恰好是理想溶液的混合熵变表达式(式(??)的双组份情况)。我们知道, 理想混合物的混合熵变是由理想溶液的热力学定义和基本热力学关系所规定的。这里我们通过格子模型的微观模型的推导复现出了理想溶液的混合熵变表达式。我们因此可以认为, 尽管格子模型作了各种简化假定, 但它基本抓住了溶液的微观机理。

*m 代表动量(momentum); c 代表位形(configuration)。

†严格的统计力学理由待补充。

最后, 结合我们对混合焓变和混合熵变的推导结果式(1)和(3), 我们可以写下由格子模型所预测的正规溶液的混合吉布斯自由能变表达式:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S \\ &= k_{\text{B}}T(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2 + zP_{12}\Delta\epsilon)\end{aligned}\quad (4)$$

且当 $\Delta\epsilon = 0$ 时, 上式自然回到理想溶液的情况(式(??))。 $\Delta\epsilon = 0$ 意思就是, (1-1)、(2-2) 和 (1-2) 相邻对的势能相同, 交换任意构形不产生内能变化。从这个角度也说明了理想溶液是抹除了混合物组份化学特性的理想情况。

0.0.4 准化学近似

以上介绍的正规溶液的格子模型是最简单的处理方法。在这个方法中, 我们分开考虑构形熵和内能的贡献。我们假定溶质和溶剂相互作用势与它们各自的相互作用势不同(交换能 $\Delta\epsilon \neq 0$), 同时又假定两个组分的分子总是完全随机混匀, 从而构形熵完全来自组合数。其实这两者是矛盾的。如果溶剂与溶质分子更“亲和”($\Delta\epsilon < 0$), 那么一个溶剂周围应按额外更高的概率出现溶质; 反之亦然。换句话说, 给定某格的周围格子出现的分子种类的概率, 要依赖这格放了什么分子, 而非一律等于某固定概率了。只有溶剂和溶质之间相互作用势与它们各自之间的完全相等($\Delta\epsilon = 0$), 才能假定这种依赖性不存在, 而这直接就是理想溶液, 正规溶液问题又取消了。因此只能说, 这种讨论的结果只能近似适用于交换能极小的极限情况。

继续按照这种简化讨论, 我们可以明确 P_{12} 与溶液组成的关系。既然认为溶质和溶质在网格中的分布按完全均匀混合假定, 那么每个分子邻近的分子种类概率跟溶液中该种分子的浓度相同。这是一种平均场(mean-field)思想, 即采用宏观平均参数来作为微观其局域环境对单个分子影响的一种估计。总共 N 个格子的网格中, 有 x_1N 个格子放了溶剂分子。如果我们考虑到每个放了溶剂的格子周围有 z 个格子, 这些格子按平均场思想, 就有 x_1 比例放了溶剂, 于是 $x_1N \times z$ 这个数量, 就把所有 (1-1) 恰好重复算了两次。所以所有 (1-1) 对的个数应是 $zP_{11} = (1/2)x_1Nz$ 即 $P_{11} = (1/2)x_1^2N$ 。同理有 $P_{22} = (1/2)x_2^2N$ 和 $P_{12} = x_1x_2N$ 。代入