



论文

Eyring 黏度公式的几率修正及基于液体准晶模型分子活化能的计算

韩光泽^{①*}, 房增科^①, 陈明东^②^① 华南理工大学物理系, 广州 510640;^② 华南理工大学广州汽车学院, 广州 510800

* E-mail: phgzhan@scut.edu.cn

收稿日期: 2009-11-01; 接受日期: 2010-07-02

广东省科技计划基金资助项目(编号: 2009B030801077)

摘要 黏度是流体的重要物性参数, Eyring 黏度公式是目前较为流行的黏度理论. 利用 Eyring 反应速率方程, 基于玻尔兹曼统计, 考虑到液体中产生空位的几率和分子向邻近空位跃迁的几率, 对 Eyring 黏度公式进行了几率修正. 根据液体分子排列的短程有序结构, 将液体视作具有简单立方系的准晶结构, 利用分子之间的 Lennard-Jones(L-J)势能模型和偶极分子间的 Stockmayer 势能函数, 计算了液体分子向空位跃迁过程中必须克服周围其他分子束缚作用所需要的活化能. 利用修正后的黏度公式计算了典型的 37 种常见液体在 25℃ 时的黏度值以及三种液体的黏度值随温度的变化, 计算结果与实验值基本相符. 本工作丰富了对液体黏度产生机理的认识, 对相关的研究和应用可能具有一定的理论指导意义.

关键词 Lennard-Jones 势, Stockmayer 势, 跃迁几率, 活化能, Eyring 黏度公式

PACS: 66.20.td, 61.20.Ne, 34.20.Gj, 05.20.Jj

黏度是液体的重要物性参数, 在各种类型的化工生产装置的工艺设计计算中都需要加以考虑^[1]. 黏度决定液体的流体力学特征, 如流速和压降等; 同时黏度也影响着液体的传热和传质特征; 因此准确获得液体的黏度值具有重要的意义. 从微观结构来看, 黏度反映流体分子在受到外力作用而发生流动时, 分子间所呈现的内摩擦力, 这种内摩擦力由流体分子的结构、位置、分子间相互作用力及运动状态等参数决定. 由于液体分子结构和分子间相互作用的复杂性, 目前还没有一个能够精确计算液体黏度的方法. 对黏度的研究还主要集中在实验测量和通过实验数据建立一些经验或半经验公式上, 这些经验表

达式大都是从实验数据出发拟合出来, 并含有 2 个或多个可调参数^[2,3]. 虽然实验测量比较准确, 但由于实验测量的复杂性以及受操作工艺条件的限制, 很难精确地获得任意温度下液体的黏度值. 因此如何从理论上计算液体的黏度值, 弥补实验的不足, 历来成为人们关心的问题. 此外, 理论计算还可以帮助人们认识黏度产生的机理和影响液体黏度的各种因素, 对有关实验操作和工艺设计还具有一定的指导作用.

目前关于液体黏度理论主要包括自由体积理论、有效结构理论、传递特性理论和 Eyring 绝对反应速率理论等^[1]. 在这些理论中, Eyring 黏度理论能够对液体的传递机理给出定性的描述, 给出液体的黏度

随着温度的升高而降低的实验事实, 从而成为目前黏度理论的主流. 然而 Eyring 黏度理论还不够完善, 它没有给出理论计算活化能的方法, 只是根据实验数据拟合出液体活化能与其蒸发内能存在着一定的关系. 另外, 由于液体中空位的数量非常小, 因此还应该考虑空位产生的几率和分子向空位跃迁的几率因素对液体黏度的影响^[4]. 本文从绝对反应速率理论出发, 考虑液体中空位产生的几率和分子向邻近空位跃迁的几率因素, 对 Eyring 黏度公式进行几率修正. 利用液体的准晶格模型和 L-J 势能模型, 计算液体分子向邻近空位跃迁的活化能, 由此得到液体黏度的理论表达式. 最后还将利用所得到的黏度表达式计算 37 种常见液体在 25℃ 时的黏度值, 以及三种常见液体的黏度随温度的变化.

1 Eyring 黏度公式及其几率修正

黏度的物理含义是通过牛顿黏性定律确定的, 即在流动的黏性流体中任意一点, 该点受到的剪切力与该点处流体流动的速度梯度成正比. 如图 1 所示, 设流体在剪切应力 τ_{yx} 的作用下沿 x 方向流动, 由于流体具有黏滞性, 流体在垂直于流动方向的横截面各点处的流动速度并不相同, 从而产生速度梯度. 牛顿黏性定律可表示为^[5]

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy}, \quad (1)$$

式中的系数 η 称为流体的黏度, 单位是 $\text{Pa} \cdot \text{s}$. 从这个定义式可看出, 流体的黏度反映了流体在流动过程中受到阻力的大小.

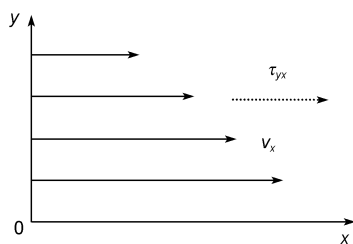


图 1 剪切应力作用下流体层流速度分布

关于流体黏度的计算一直是人们关注的课题. 20 世纪 40 年代, Eyring 等利用分子反应绝对速率理论, 提出了一个液体黏度公式^[5,6]:

$$\eta = \frac{N_A h}{V} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (2)$$

式中 N_A , h , R 和 V 分别为阿伏加德罗常数、普朗克常数、气体常数和液体的摩尔体积, 而 ΔG 为 1 摩尔液体分子从平衡位置跃迁到邻近空位所需的最小能量, 即活化能. (2) 式描述了液体黏度与分子活化能和温度之间的关系, 液体温度越高, 其黏度越小; 活化能越小, 液体的黏度也越小.

在静止的纯液体中, 各个分子总是在不停地做热运动. 但由于分子紧密堆砌, 每个分子只能在由周围分子形成的笼子内振动. 如图 2 所示, 由近邻分子形成的笼子对分子 1 的限制作用可以用能垒高度 $\Delta G/N_A$ 来表示, 分子 1 要从原位置跳跃进入邻近空位中必须具有足够的能量克服能垒的束缚作用. 分子在深度为 $\Delta G/N_A$ 的势阱中做热运动, 分子跳出势阱的频率是^[5,6]

$$\nu = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (3)$$

式中的 k 是玻尔兹曼常数, $N_A k = R$.

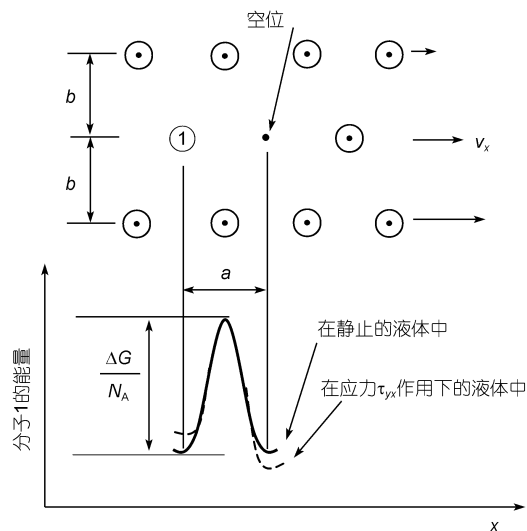


图 2 流动液体中分子向空位的跃迁过程

Eyring 在利用 (3) 式推导 (2) 式的过程中, 认为目标分子周围必然会存在着空位, 并且该分子一定会向空位发生跃迁, 即 (3) 式就是分子跳到空位的频率. 事实上由于液体中空位的数量非常少, 在目标分子周围不一定存在着空位, 而且即使存在着空位, 分子也未必一定向该空位跃迁. 因此本文认为, 分子从势

阱跳到空位的频率应该考虑在液体中产生空位的几率和分子向空位跃迁的几率. 设在液体中产生空位的几率是 α , 目标分子向该空位跃迁的几率是 β , 则根据几率的乘法原理, 在静止液体中分子从势阱中跳向邻近空位的频率应该是

$$\nu = \alpha\beta \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right). \quad (4)$$

如图 2 所示, 当受到向右的剪切应力 τ_{yx} 的作用时, 分子跳跃的频率有所增加. 这种效应可以解释为液体分子在应力的作用下, 能垒的高度发生变化. 分子从阱底运动到能垒顶部时, 剪切应力做的功是 $aV\tau_{yx}/2b$. 分子向右运动时应力对分子做正功, 分子的能量增加, 相当于能垒降低; 如果分子向左运动应力做负功, 分子能量减少, 相当于能垒加深

$$\Delta G' = \Delta G \mp \left(\frac{a}{b}\right) \left(\frac{V\tau_{yx}}{2}\right), \quad (5)$$

设分子向右跳跃的频率是 ν_+ , 向左跳跃的频率是 ν_- , 由(4)和(5)式得

$$\nu_{\pm} = \nu \exp\left(\frac{\pm aV\tau_{yx}}{2bRT}\right). \quad (6)$$

在液体的层流过程中, 两层分子之间的相对流动速度等于分子向右和向左跳跃频率的差与每次跳跃距离的乘积^[5,6]

$$\Delta v_x = a(\nu_+ - \nu_-) = 2a\nu \sinh\left(\frac{aV\tau_{yx}}{2bRT}\right), \quad (7)$$

由于通常情况下 $(aV\tau_{yx}/2bRT) \ll 1$, 因此可以利用泰勒级数展开并近似取线性项, 即 $\sinh x \approx x$, 即上式速度差可近似为

$$\Delta v_x = \nu \frac{a^2 V \tau_{yx}}{bRT}, \quad (8)$$

由于 a 和 b 都很小

$$-\frac{dv_x}{dy} \approx \frac{\Delta v_x}{b} = \nu \left(\frac{a}{b}\right)^2 \left(\frac{V\tau_{yx}}{RT}\right), \quad (9)$$

将(4)式代入(9)式后与(1)式比较, 即得到修正后的 Eyring 黏度公式

$$\eta = \left(\frac{b}{a}\right)^2 \frac{N_A h}{\alpha\beta V} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (10)$$

通常可以取 $a = b$. 如果令 $\alpha = \beta = 1$, 即如果不

考虑液体中空位产生的几率和分子向空位跃迁的几率, 则(10)式就退回成经典的 Eyring 黏度公式(2).

2 基于液体准晶模型的分子活化能

Eyring 黏度公式(2)较好地解释了液体的黏度随温度的升高而降低的实验事实, 对液体的传递机理给出定性的描述. 但公式中的活化能却难以确定, 通常是利用经验式 $\Delta G = 0.408\Delta U_{\text{vap}}$, ΔU_{vap} 是液体在正常沸点下的摩尔蒸发内能. 由此计算的液体黏度与实验值比较, 误差通常在 30% 左右.

黏度是液体分子间相互作用产生的结果, 从图 2 可以看出, Eyring 黏度公式中的活化能实际上是分子从某一位置移动到邻近的空位时, 克服分子间相互作用所需要的最低能量^[7]. 分子间的相互作用非常复杂, 对不同的分子所采用的相互作用模型不同. 对于比较简单的液体分子常采用硬球模型和 L-J 势能模型等, 而对于较复杂的分子可采用 Site-Site 相互作用模型^[8]. 由于 L-J 势能模型较为简单, 而且能够比较真实地反映液体分子间的相互作用, 因此得到了广泛地应用. 如 Zabaloy 等利用 L-J 势能模型计算了简单流体的黏度、温度和压强之间的关系, 在不超过临界温度和临界压强的情况下, 所得结果与实验值基本相符^[9].

2.1 分子对间的相互作用势

非极性液体分子间的相互作用势能可以用 L-J 势能函数表示为^[5,10]

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (11a)$$

式中 r 表示两个分子间的有效距离, ε 为特征能量, 实际上就是成对分子间的最大吸引能, σ 是分子的特征直径, 或称为碰撞直径. 这两个与液体分子有关的特征参数通常可以通过下列经验式求取^[5]

$$\varepsilon/k = 0.77T_c, \quad \sigma = 0.841 \times 10^{-8} (V_c)^{1/3}, \quad (12)$$

式中 T_c 是液体的临界温度, V_c 是临界摩尔体积, 所有的量都取国际单位制. 对于处在平衡状态的液体, 将(11)式对 r 求导并令其导数等于零, 可得到关系式 $r_0^6 = 2\sigma^6$.

对于由极性分子构成的液体, 分子之间的相互

作用势能不仅有 L-J 势能, 还有偶极矩产生的相互作用势能. 因此极性液体分子间的相互作用能等于 L-J 势能与电偶极子相互作用势能的叠加, 称为 Stockmayer 势^[11]:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi), \quad (13)$$

式中 p_1 和 p_2 分别为两分子的电偶极矩, 对于同类型分子 $p_1 = p_2 = p$; θ_1 和 θ_2 分别是两电偶极矩与其两者中心连线的夹角, φ 是两电偶极矩在某一平面上的投影之间的夹角; ϵ_0 为真空介电常数.

偶极子之间的相互作用势能与两分子间的距离以及偶极矩之间的角度有关, 表现得比较复杂. 偶极子的空间分布符合玻尔兹曼统计规律, 利用有效球形对称势能函数可以求出两个极性分子之间作用势能的平均值^[8]

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2}{3kT} \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}. \quad (11b)$$

势能函数(11)式随距离增加而急剧减小, 例如当两分子之间的距离等于 $2r$ 时, 其相互作用能约为距离等于 r 时的 3.1%, 因此目标分子主要是受最近邻分子的约束作用. 所以在计算液体分子的束缚势能时, 可以只考虑与目标分子的距离小于或等于 $2r$ 的分子对它的束缚作用, 称为近邻近似.

2.2 液体分子的活化能

分子尺度不是很大的液体可以视作简单液体, 简单液体具有牛顿液体的流变性特征, 即具有长程无序而又短程有序的特点. 考虑到分子的短程有序性, 也就是说分子在小的范围内整齐排列, 可以近似地认为分子和空位都分布在一些格点上, 称为液体的准晶结构. 如图 3 所示, 类似晶体结构, 近似地将液体分子看作按简单立方结构进行排列, 每个分子在格点上振动并以一定的几率向邻近格点上的空位迁移.

以图 3 中的分子 1 为例, 根据简单立方结构模型, 分子 1 在格点位置上受到 5 个最近邻(不计右侧的空位)、12 个次近邻、8 个第三近邻和 6 个第四近邻共 31 个分子对它的束缚作用, 根据近邻近似, 分子 1 在格点平衡位置的势能函数为

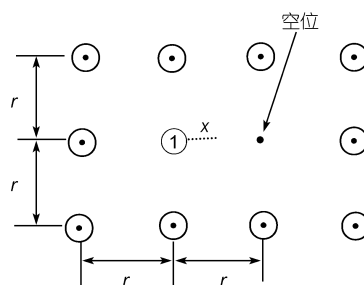


图 3 液体准晶结构中分子向空位的跃迁

$$\psi_1(r) = 5\phi(r) + 12\phi(\sqrt{2}r) + 8\phi(\sqrt{3}r) + 6\phi(2r). \quad (14)$$

分子 1 从原格点位置向右方空位跃迁的过程中, 在距离原格点位置为 x 时, 受到的束缚势能为

$$\begin{aligned} \psi_2(x) = & \phi(r+x) + 4\phi(\sqrt{r^2+x^2}) \\ & + 4\phi(\sqrt{r^2+(r+x)^2}) + 4\phi(\sqrt{2r^2+x^2}) \\ & + 4\phi(\sqrt{r^2+(r-x)^2}) + 4\phi(\sqrt{2r^2+(r-x)^2}) \\ & + 4\phi(\sqrt{r^2+(2r-x)^2}) + \phi(2r-x). \end{aligned} \quad (15)$$

根据简单立方结构的对称性, 当分子 1 进入到右侧空位后, 它所受到周围分子的束缚能与分子在原位置时相等, 在 $0 \leq x \leq r$ 范围内, 当 $x = r/2$ 时, ψ_2 有最大值. 也就是说, 分子必须具有至少等于这个最大值的能量, 才能从原格点位置跃迁进入到右侧的空位. 这个束缚势能的极大值与分子在原格点位置势能的差, 就是分子 1 跳向空位的过程中所必需克服的能垒. 因此 1 摩尔液体分子的活化能是

$$\Delta G = \frac{N_A}{2} [\psi_2(r/2) - \psi_1(r)], \quad (16)$$

式中 $1/2$ 来自消去相互作用势能求和过程中的重复计算. 利用液体处于平衡状态时的关系式 $r_0^6 = 2\sigma^6$, 可以利用(16)式和(11a)式计算出 1 摩尔非极性分子的活化能

$$\Delta G = 0.175 N_A \epsilon, \quad (17a)$$

利用(16)式和(11b)式计算出 1 摩尔极性分子的活化能

$$\Delta G = 0.175 N_A \epsilon + \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{0.845 N_A^2 p^4}{3RT \sigma^6}. \quad (17b)$$

液体在流动过程中由于分子在不停地重新排列, 分子之间的空间结构与准晶模型有一定的差别. 但由于平均束缚势能只依赖分子间距而与空间方位无关, 因此只要分子间的距离(尤其是起主要作用的紧邻分子)变化不大, 以上计算的活化能还是可靠的.

3 液体中产生空位的几率和分子向空位跃迁的几率

本节利用统计物理求解(10)式中的几率修正因子. 统计物理中的玻尔兹曼分布已成功地应用于分析固体的热容、电介质的极化和磁介质的磁化, 液体分子的运动也服从玻尔兹曼分布^[12]. 在液体处于平衡状态时, 液体内部空位的数量总是比分子数要小得多, 液体内部产生空位的数量服从玻尔兹曼分布. 因此在液体内部产生空位的几率是^[13]

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_h}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{N_A E_h}{RT}\right), \quad (18)$$

其中 E_h 表示产生一个空位所需要的最低能量, 也就是一个分子从液体内部到达液体表面所需的最低能量.

分子在平衡位置的平均能量为其平均动能和周围分子对它束缚势能的和. 由统计物理导出的能量均分定理表明, 对于处在温度为 T 的热平衡状态的经典系统, 系统粒子能量表达式中每一个独立平方项的平均值等于 $kT/2$ ^[12]. 即分子的平均动能是 $f(kT/2)$, f 是刚性分子的自由度, 对于单原子分子 $f=3$, 双原子分子 $f=5$, 多原子分子 $f=6$. 类似于(14)式, 周围没有空位时分子在格点上共有 32 个紧近邻分子, 束缚势能是

$$\psi_3(r) = 6\phi(r) + 12\phi(\sqrt{2}r) + 8\phi(\sqrt{3}r) + 6\phi(2r). \quad (19)$$

因此产生一个空位所需要的最低能量为

$$E_h = -\left(\frac{f}{2}kT + \psi_3(r)\right). \quad (20)$$

产生 1 摩尔空位所需的最低能量是

$$N_A E_h = -\left(\frac{f}{2}RT + \frac{1}{2}N_A \psi_3(r)\right). \quad (21)$$

利用平衡态时的关系式 $r_0^6 = 2\sigma^6$, 由(11), (19), (21)和(18)式得, 非极性分子液体内部产生空位的几率是

$$\alpha = \exp\left(\frac{f}{2} - \frac{4.79\varepsilon}{kT}\right). \quad (22a)$$

极性分子液体内部产生空位的几率是

$$\alpha = \exp\left(\frac{f}{2} - \frac{4.79\varepsilon}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{3.945p^4}{3k^2T^2\sigma^6}\right). \quad (22b)$$

一个分子从格点 1 跳到邻近空位所需的最小能

量(活化能)是 $\Delta G/N_A$, 其中 ΔG 由(17)式给出. 在热平衡状态下分子跳跃的频率服从玻尔兹曼分布, 所以分子跳到空位的几率是

$$\beta = \exp\left(-\frac{\Delta G/N_A}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right). \quad (23)$$

因此根据(17)式和(23)式, 非极性分子向空位跳跃的几率为

$$\beta = \exp\left(-\frac{0.175\varepsilon}{kT}\right), \quad (24a)$$

极性分子向空位跳跃的几率为

$$\beta = \exp\left(-\frac{0.175\varepsilon}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{0.845p^4}{3k^2T^2\sigma^6}\right). \quad (24b)$$

4 液体黏度公式及实例计算

将(17), (22)和(24)式代入(10)式, 可得非极性分子液体黏度公式

$$\eta = \frac{N_A h}{V} \exp\left(-\frac{5.14\varepsilon}{kT} - \frac{f}{2}\right) \quad (25a)$$

和极性分子液体黏度公式

$$\eta = \frac{N_A h}{V} \exp\left(-\frac{5.14\varepsilon}{kT} - \frac{f}{2}\right) \times \exp\left(-\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{5.635p^4}{3k^2T^2\sigma^6}\right). \quad (25b)$$

(25a)和(25b)式就是考虑到分子的跃迁几率以及基于液体准晶模型计算出分子跃迁的活化能后单组分液体的黏度公式; 对于两组分稀溶液, 有 $p^4 = p_1^2 p_2^2$, 并可加上反映分子大小的因子 $(b/a)^2$. 比较(25a)和(25b)式可以看出, 极性分子液体黏度的计算式比非极性分子液体黏度的计算式多了一个与电偶极矩有关的因子, 这个因子反映了极性分子间的电偶极矩作用对液体黏度的贡献. 公式中分子的自由度 f 代表分子在平衡态时的平均动能, 因此大的自由度有利于减小黏度.

利用(25a)和(25b)式, 可以由液体的 L-J 势能参数和电偶极矩计算任意温度下的黏度值. 表 1 给出了 37 种常见液体在 25℃ 时的黏度计算值, 表 2 给出了 3 种液体在常温范围内黏度随温度变化的计算值, 表中也同时列出了实验值. 计算用的 L-J 势能参数 ε 和 σ 由(12)式给出, 液体的临界温度、临界体积和电偶

极矩均取自文献[14], 实验值取自文献[15]和[16]. 这些液体分子都是多原子分子, 因此 $f = 6$.

从表 1 和 2 可以看出, 利用改进后的黏度公式计算的黏度值与实验值基本相符. 改进后的黏度公式能够较好的反映黏度随温度的变化, 但计算的黏度值随温度的变化稍快于实验值随温度的变化. 醇类液体的结构与水类似, 液体分子间存在着较强的氢键作用. 氢键是分子与分子之间的一种静电吸引作用, 它比一般的化学键能要小, 但远大于分子间的范德瓦尔斯作用. 液体分子在氢键的作用下会形成缔

合体, 例如水在常温下一般会有 2~3 个水分子形成一个缔合体, 其运动行为已不再是单分子的排列与跃迁, 因此这类液体(例如丙醇和丁醇)黏度的计算值与实验值相差比较大. 本文将液体分子抽象为电偶极子, 没有考虑分子的形状结构导致活化能增大的影响因素, 对于一些分子结构比较特殊的液体(例如环乙烷), 理论计算值也偏小. 如果具体针对某种液体, 在活化能中引入这些修正因子, 计算结果将非常接近实验值. 此外, L-J 势能参数 ε 和 σ 对计算结果的准确性也有一定的影响. 在过去的工作中这两个参

表 1 常见 37 种液体在 25℃ 下的黏度计算值与实验值的比较

名称	ε/k (K)	$\sigma \times 10^{-10}$ (m)	$V \times 10^{-6}$ (m ³ /mol)	$p \times 10^{-30}$ (C·m)	$\eta \times 10^{-3}$ (Pa·s)	
					计算值	实验值
苯	432.8	5.34	89.4	0.00	0.387	0.604
甲苯	455.6	5.73	106.9	1.33	0.479	0.560
乙苯	467.5	6.06	123.1	1.33	0.511	0.631
氯苯	486.9	5.70	102.2	5.33	1.061	0.753
邻二甲苯	485.3	6.04	121.3	1.67	0.705	0.760
间二甲苯	475.1	6.06	123.5	1.00	0.580	0.581
对二甲苯	474.5	6.08	123.9	0.33	0.572	0.603
二硫化碳	425.0	4.66	61.0	0.00	0.495	0.352
四氯化碳	428.5	5.48	97.1	0.00	0.330	0.908
1,2 二氯乙烷	432.0	5.08	79.5	6.00	0.847	0.779
1,1 二氯乙烷	402.7	5.20	84.7	6.67	0.596	0.374
乙基溴	388	5.04	75.1	6.67	0.627	0.374
环戊烷	393.9	5.37	94.7	0.00	0.187	0.413
己烷	390.9	6.03	131.6	0.00	0.128	0.300
环己烷	426.1	5.68	108.8	1.00	0.283	0.894
庚烷	416.0	6.34	147.5	0.00	0.176	0.387
氯仿	413.0	5.22	80.7	3.67	0.330	0.537
四氢呋喃	416.0	5.11	81.7	5.67	0.532	0.456
乙醚	359.4	5.50	104.8	4.33	0.104	0.224
乙硫醚	428.9	5.74	108.5	5.33	0.365	0.422
乙醇	395.7	4.63	58.7	5.67	0.795	1.074
乙硫醇	384.2	4.97	74.6	5.33	0.324	0.287
丙醇	413.3	5.07	75.1	5.67	0.567	1.945
异丙醇	391.4	5.08	76.9	5.67	0.377	2.028
丁醇	433.6	5.47	92.0	6.00	0.589	2.544
乙酸	457.8	4.67	58.5	4.33	1.235	1.056
丙酸	465.1	5.18	75.0	5.00	1.075	1.03
丁酸	480.5	5.58	92.5	5.00	1.024	1.426
异丁酸	465.9	5.57	93.4	4.33	0.725	1.226
丙胺	382.7	5.19	83.1	4.33	0.206	0.376
丁胺	405.6	5.57	99.0	4.33	0.243	0.574
甲酸乙酯	391.5	5.15	80.9	6.67	0.542	0.319
乙酸甲酯	390.2	5.14	79.9	5.67	0.343	0.364
乙酸乙酯	402.9	5.54	98.6	6.33	0.344	0.423
乙酸丙酯	423.0	5.90	115.7	6.00	0.358	0.544
甲酸丙酯	414.3	5.53	97.9	6.33	0.424	0.485
丙酸甲酯	408.6	5.54	96.9	5.67	0.324	0.431

表 2 三种液体的黏度随温度变化的计算值与实验值的比较

$T(K)$	苯 $\eta \times 10^{-3} (Pa \cdot s)$		氯苯 $\eta \times 10^{-3} (Pa \cdot s)$		乙醇 $\eta \times 10^{-3} (Pa \cdot s)$	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
283.15	0.574	0.760	1.694	0.907	1.264	1.470
293.15	0.439	0.650	1.233	0.799	0.923	1.200
303.15	0.342	0.560	0.917	0.705	0.689	0.991
313.15	0.272	0.492	0.696	0.631	0.525	0.825
323.15	0.218	0.436	0.537	0.567	0.408	0.701
333.15	0.177	0.390	0.421	0.515	0.322	0.591
343.15	0.145	0.350	0.335	0.471	0.258	0.503
353.15	0.121	0.316	0.270	0.431	0.210	0.435

数都是根据黏度经验公式拟合而成,而且不同的文献给出的参数之间有一定的差别.本文统一利用关系(12)式计算,这些参数与本文改进的黏度公式不一定吻合,这也是造成计算误差的一个原因.

5 结论

黏度是流体的重要物性参数之一,对石油开采及传输、各类化工生产及工艺计算、液体的传热传质等方面有着重要的影响.由于液体分子结构的复杂性,目前还没有一个能够精确计算液体黏度的理论方法.人们对黏度的研究主要集中在实验和建立一些经验或半经验公式上.

黏度起源于周围分子对目标分子运动的束缚. Eyring 黏度理论指出,液体分子从原位置向空位跃迁过程中会受到其他分子对它的束缚作用,可以将这

种束缚作用等效为一个能垒.分子要跃迁进入空位中,必须要克服这个势垒对它的束缚作用,即需要一定的活化能.本文基于 Eyring 绝对反应速率理论,考虑液体中产生空位的几率和分子向空位跃迁的几率,对 Eyring 黏度公式进行了修正.基于液体准晶理论,将液体简化为简单立方结构,利用 L-J 势能函数和 Stockmayer 势能函数表示非极性和极性液体分子间的相互作用势能,建立了液体分子跃迁进入邻近空位的过程中所需活化能的表达式.利用修正后的黏度公式,计算了 37 种常见液体在 25℃ 时的黏度值和三种液体的黏度随温度的变化,计算结果与实验值基本相符.本文利用统计物理和液体准晶模型以及 L-J 势能模型对液体黏度产生的机理进行了阐述,并给出了黏度的理论公式,可为深入研究液体的黏度提供理论参考.

参考文献

1 Touloukian Y S, Saxena S C, Hestermans P. Viscosity. New York: Plenum, 1975. 33
2 Martins R J, Cardoso M J E M, Barcia O E. A new model for calculating the viscosity of pure liquids at high pressures. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(16): 3824—3830
3 Shukla D, Singly S, Parveen S, et al. A corresponding state model for the prediction of the viscosity of pure liquids and liquid mixtures. J Mol Liq, 2007, 136: 111—116
4 Lei Q F, Hou Y C, Lin R S. Correlation of viscosities of pure liquids in a wide temperature range. Fluid Phase Equilib, 1997, 140: 221—231
5 Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. Transport Phenomena. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002. 戴干策, 译. 传递现象. 北京: 化工出版社, 2004
6 Glasstone S, Laidler K J, Eyring H. Theory of rate process. New York: McGraw-Hill, 1941
7 韩光泽, 陈明东. 液态物质的微波峰值吸收频率. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2008, 38(7): 859—866
8 项红卫. 流体的热物理化学性质. 北京: 科学出版社, 2003. 25—38
9 Zabaloy M S, Machado J M V, Macedo E A. A study of lennard-jones equivalent analytical relationships for modeling viscosities. Int J Thermophys, 2001, 22(3): 829—858
10 Jones J E. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. Proc R Soc London Ser A, 1924, 106: 463—477
11 Stockmayer, W H. Second virial coefficients of polar gases. J Chem Phys, 1941, 9: 398—402
12 汪志诚. 热力学. 统计物理. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2003
13 邹邦银. 热力学与分子物理学. 武汉: 华中师范大学出版社, 2004: 178—256
14 Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P. The Properties of Gases and Liquids. 5th Ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 701—767
15 宋利珠. 实用化学手册. 北京: 科学出版社, 2001. 450—459
16 张家荣, 赵廷元. 工程常用物质的热物理性质手册. 北京: 新时代出版社, 1987