

汽液共存相的粘度及导热系数间的关系

刘洪勤

(北京化工学院化学工程系, 北京 100029)

关键词: 粘度, 导热系数, 饱和汽, 液相, 蒸发潜热, 温度

粘度和导热系数是石油、化工等工业过程设计中必需两种主要传递性质, 对它们的实验测定和理论预测或关联研究一直受到人们的广泛关注. 对传递性质的研究有以下特点: 在理论上, 对气体, 尤其是稀薄气体有较成功的动力学理论^[1,2], 但对稠密流体, 尤其是液体, 尚无严格的理论方法, 实用中多为经验或半经验的模型^[2,3]; 在实验测定方面, 对液体的测定相对容易, 已积累了大量数据, 尤其是液体的粘度和导热系数^[2-5]. 另外, 在一些工业生产过程中, 往往处理呈平衡(饱和)的汽、液两相工质, 需要知道各种操作条件下两相工质的传递性质. 因此, 研究汽(气)、液两相传递性质间的关系在理论上和实际上都有重要意义. 然而迄今为止在理论或经验关联研究中, 多数分别针对汽(气)相或液相, 少量工作研究两相性质的同时关联^[6], 但对两相性质间的关系的研究尚未见报导. 本文应用统计力学理论, 结合作者最近提出的传递性质的自由体积模型, 得到关联汽、液两相的粘度及导热系数的关系式, 并用 44 个有代表性的物质的文献数据进行了验证.

1 理论推导

针对稠密流体, 尤其是液体的特点, 本文作者提出了如下的修正自由体积模型^[6-9]

$$\ln(Y\xi) = A + n\ln V_f + \frac{\alpha_0 E_c}{RT} \quad (1)$$

式中 $\xi=1/T$, $Y=\mu$ (粘度) 或 λ (导热系数), V_f 为自由体积, E_c 为构型能, A 、 n 和 α_0 为物质常数. 曾用方阱流体的两相传递性质的 MD 模拟结果验证了式(1), 结果满意^[7]. 另外, 式(1)对实际流体的应用也得到满意结果^[6-9], 尤其是它可以同时关联汽(气)、液两相的传递性质. 将式(1)分别用于汽(上标“V”)、液(上标“L”)两相, 根据文献^[6-8], 常数 A , n 和 α_0 对两相可取相同值, 这样可得

$$\ln \frac{Y^V}{Y^L} = n \ln \frac{V_f^V}{V_f^L} + \frac{\alpha_0 \cdot \Delta E_c}{RT} \quad (2)$$

式中

$$\Delta E_c = E_c^V - E_c^L \quad (3)$$

ΔE_c 可近似作为蒸发内能 ΔU_v , 从而得^[10]

$$\Delta E_c \approx \Delta H_v - RT \quad (4)$$

1992-11-10 收到初稿, 1993-03-26 收到修改稿.

式中 ΔH_v 为蒸发潜热. 式 (4) 代入 (2), 得

$$\ln \frac{Y^V}{Y^L} = n \ln \frac{V_f^V}{V_f^L} + \frac{\alpha_0 \Delta H_v}{RT} - \alpha_0 \quad (5)$$

根据胞腔溶液理论, 流体的配分函数 Q 可用下式表式^[10]:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{v_f}{\Lambda^3} \right)^N \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) [f(T)]^N \quad (6)$$

式中 N 为分子数, $v_f = V_f/N$, $\Lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$, m 、 k 、 h 分别为分子质量、Boltzmann 常数和 Planck 常数, $f(T)$ 指分子内自由度的贡献, 这里仅处理为温度的函数. 如采用更严格的 Prigogine 的处理, 引入外自由度参数 c , 不影响最终结果. 式 (6) 中对 $N!$ 用 Stirling 近似, 对 N 求导

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} = \ln N - 3 \ln \Lambda + \ln v_f - \frac{2E_c}{NkT} + \ln f(T) \quad (7)$$

表 1 验证用物质一览表
Table 1 List of substances

No.	Substance	Formular	No.	Substance	Formular
1	Mercury	Hg	23	Ethylene	C ₂ H ₄
2	Argon	Ar	24	1,2-Butadiene	1,2-C ₄ H ₆
3	Hydrogen	H ₂	25	Acetylene	C ₂ H ₂
4	Chlorine	Cl ₂	26	Benzene	C ₆ H ₆
5	Hydrogen chloride	HCl	27	Toluene	C ₇ H ₈
6	Carbon dioxide	CO ₂	28	<i>o</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀
7	Hydrogen sulfide	H ₂ S	29	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀
8	Ammonia	NH ₃	30	Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂
9	Water	H ₂ O	31	Chloroform	CHCl ₃
10	Methane	CH ₄	32	Carbon tetrachloride	CCl ₄
11	Ethane	C ₂ H ₆	33	Refrigerant-12	CCl ₂ F ₂
12	Propane	C ₃ H ₈	34	Refrigerant-22	CHClF ₂
13	<i>n</i> -Butane	C ₄ H ₁₀	35	Acetone	C ₃ H ₆ O
14	<i>n</i> -Pentane	C ₅ H ₁₂	36	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂
15	<i>n</i> -Hexane	C ₆ H ₁₄	37	Methyl- <i>t</i> -Butyl ether	CH ₃ OC ₄ H ₉
16	<i>n</i> -Heptane	C ₇ H ₁₆	38	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂
17	<i>n</i> -Octane	C ₈ H ₁₈	39	Methanol	CH ₃ OH
18	<i>n</i> -Nonane	C ₉ H ₂₀	40	Ethanol	C ₂ H ₅ OH
19	<i>n</i> -Decane	C ₁₀ H ₂₂	41	<i>n</i> -Propanol	C ₃ H ₇ OH
20	<i>iso</i> -Butane	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	42	<i>iso</i> -Propanol	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH
21	<i>neo</i> -Pentane	<i>nc</i> -C ₅ H ₁₂	43	<i>tert</i> -Butanol	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH
22	Cyclohexane	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	44	Phenol	C ₆ H ₅ OH

上式导出中引用了关系 $E_c \propto N^{2[10]}$. 由热力学理论, 当饱和汽、液两相呈平衡时, 必有化学位相等

$$\mu^L = \mu^V \quad (8)$$

而化学位 μ 与配分函数间的关系为^[10]

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (9)$$

故有

$$\left(\frac{\partial \ln Q^V}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \ln Q^L}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (10)$$

式(7)代入式(10),将广度量写作摩尔量,得

$$\ln \frac{V_f^V}{V_f^L} = \frac{2\Delta E_c}{RT} + g(T) \quad (11)$$

式中 $g(T) = \ln[f^L(T)/f^V(T)]$. 式(4)、(11)代入式(2),得

$$\ln \frac{Y^V}{Y^L} = g_o(T) + \frac{B\Delta H_v}{RT} \quad (12)$$

式中 $g_o(T) = n \cdot g(T) - 2n - \alpha_o$, $B = \alpha_o + 2n$. 为确定式(12)中的函数 $g_o(T)$, 注意到以下两点: (1) 在临界点处 ($T = T_c$), $Y^V(T_c) = Y^L(T_c)$; (2) 在临界点附近, 传递性质符合标度律^[11]. 因此, 本文选取下式:

$$g_o(T) = A(1 - T_r)^\alpha \quad (13)$$

式中 $T_r = T/T_c$. 上式代入式(12)便得

$$\ln \frac{Y^V}{Y^L} = A(1 - T_r)^\alpha + \frac{B\Delta H_v}{RT} \quad (14)$$

式(14)反映了饱和(平衡)汽、液两相粘度及导热系数与蒸发潜热 ΔH_v 及温度的关系. A 、 α 和 B 为与物质有关的常数. 液体的蒸发潜热与温度间的关系已得到较充分的研究, 这里采用简单又较常用的 Watson 式^[2]

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^{0.38} \quad (15)$$

式中下标 b 指常数压沸点, $T_{br} = T_b/T_c$, ΔH_{vb} 与沸点 T_b 及汽化熵 ΔS_{vb} 的关系为^[2]. $\Delta H_{vb} = \Delta S_{vb} \cdot T_b$. 这样, 由式(14)、(15), 最终得

$$\ln \frac{Y^V}{Y^L} = A(1 - T_r)^\alpha + B_o \frac{T_b}{T} (1 - T_r)^{0.38} \quad (16)$$

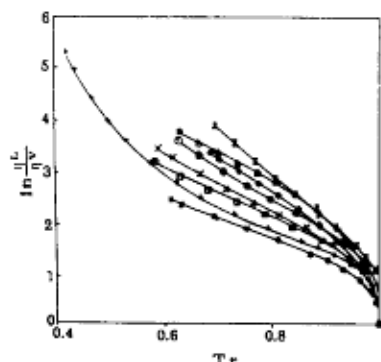


图 1 汽液两相粘度与温度间的关系
Fig.1 The relations of viscosities of saturated vapors and liquids with temperature
Points: Values from the literature^[4], Lines: from Eq. (18). From above to below successively: *n*-Propanol, Carbon tetrachloride, *n*-Heptane, Benzene, Ammonia, Methane, Water, Hydrogen

表 2 对饱和汽液两相粘度的计算结果

Table 2 Calculation results for viscosities of saturated vapors and liquids

No.	Temperature (K)	N	EQ.(15)	EQ.(16)			AAD
			AAD	A	B ₀	α	
1	630.1-1050	10	0.21	-1.6658	-1.3622	0.2167	0.18
2	87.29-150.9	10	2.84	-2.7219	-2.0174	0.3191	2.59
3	20.38-33.23	10	0.54	-1.6094	-1.8255	0.3580	0.36
4	239-416	10	1.54	-1.9497	-2.0691	0.02969	1.4
5	188.05-324.65	10	1.09	-1.8082	-3.6394	0.4642	1.02
6	216.55-304.19	10	2.34	4.9337	-8.9032	0.7892	1.38
7	212.8-373.15	10	1.45	-0.7557	-4.3162	0.1106	1.12
8	239.75-400	10	2.16	-1.9869	-2.7839	0.3806	2.40
9	273.16-647.13	19	1.40	4.7999	-7.2849	0.9495	1.73
10	111.42-190	10	2.24	-2.1670	-2.1494	0.3542	2.19
11	184.52-300	10	2.33	-4.9596	-0.3398	0.5197	2.53
13	273.15-405	9	0.58	-5.2555	-0.3992	0.5263	0.58
14	309.2-440	9	0.81	-2.8574	-2.0983	0.3564	0.61
15	341.88-475	9	0.58	-3.8093	-1.4241	0.4161	0.52
16	371.6-540.6	10	0.63	-4.2330	-1.4454	0.5003	0.82
17	398.8-555	9	1.08	-4.5334	-1.3473	0.5121	1.06
18	423.97-575	9	1.79	-1.9898	-3.0360	0.2684	1.58
19	447.31-600	9	0.47	-1.2823	-3.6928	0.2275	0.48
20	261.4-408.1	10	3.98	-2.0213	-7.6232	0.4036	3.50
21	282.65-433.78	10	3.30	5.7706	-8.9818	0.8960	2.59
22	353.87-554.15	10	3.12	-1.4152	-3.7125	0.1002	2.69
23	169.43-281	10	3.00	-4.2138	-0.4506	0.4013	2.95
24	284.0-443.7	10	0.93	-4.5787	-0.4889	0.4187	0.96
25	192.2-290	9	1.81	-4.1860	-0.3066	0.3734	1.77
26	353.3-550	9	0.27	-0.6853	-4.2448	0.08553	0.37
27	383.78-594	10	1.30	-0.7028	-3.8184	-0.06180	0.50
28	417.56-630.4	10	1.09	-2.4962	-2.3200	0.3159	0.79
29	409.3-613	10	1.62	-1.0756	-3.2702	0.01623	1.52
30	457.5-699	10	1.76	-0.1774	-4.4338	-0.3472	1.05
31	334.5-536.4	10	1.72	-0.9402	-3.7697	-0.07639	1.99
32	349.9-556.35	10	2.62	-5.5677	-0.1861	0.4547	2.61
33	243.2-365	9	1.59	-1.8209	-2.8435	0.1196	1.47
34	242.4-355	9	2.95	-1.9866	-2.4574	0.1128	3.52
35	329.25-508.15	10	1.11	-2.9103	-1.8757	0.3823	0.95
36	391.15-560	9	1.93	-1.3732	-3.8176	0.2786	0.81
37	331.2-503.4	10	0.52	-1.6986	-3.0972	0.2852	0.52
38	350.25-523.25	10	3.27	-0.5187	-4.3886	-0.04721	3.44
39	337.85-511.7	10	1.93	-0.02179	-5.0784	-0.2764	0.79
40	351.45-513	10	1.30	-0.1098	-5.4802	-0.3236	0.79
41	373.2-533.1	10	0.83	-0.04952	-5.9313	-0.4236	1.08
42	355.65-498	9	2.55	-0.1699	-5.8964	-0.3236	1.43
43	355.6-506.2	10	3.81	8.5068	-13.258	0.5512	2.32
44	455-693.15	10	5.13	-0.1927	-4.7232	0.6737	4.87
Grand Average			1.87				1.68

Notes: (1) No. 's are the same as in table 1, Total points=427

$$(2) AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(Y^V/Y^L)_i^{cal} - (Y^V/Y^L)_i^{exp}}{(Y^V/Y^L)_i^{exp}} \right|, \quad N = \text{Number of data points}$$

式中 $B_0 = \Delta S_{vb} \cdot B / (1 - T_{br})$. 式(16)反映了饱和汽、液两相传递性质与温度的关系. 当用几组实测数据确定了常数 A 、 α 和 B_0 后, 便可实现全范围的汽、液两相性质的相互

推算.

表 3 对饱和两相的导热系数的计算结果
Table 3 Calculation results for thermal conductivities of two phases

No.	Temperature (K)	N	Eq.(15)	Eq.(16)			
			AAD	A	B ₀	α	AAD
1	630.1-1050	10	0.23	-2.3479	-0.3766	0.2089	0.24
2	87.29-150.9	10	1.00	-3.4940	-0.6874	0.3763	1.06
3	20.38-33.23	10	0.44	-3.9979	0.9913	0.4200	0.37
4	239-416	10	1.73	-4.6810	0.1601	0.4243	1.72
5	188.05-324.65	10	0.77	-4.0558	-0.8484	0.3204	0.78
6	216.55-304.19	10	0.34	-4.3414	-0.6118	0.4789	0.30
7	212.8-373.15	10	1.09	-5.6104	0.1863	0.6030	0.93
8	239.75-400	10	5.20	-2.3979	-2.2881	0.2452	4.94
10	111.42-190	10	2.29	-3.1140	-1.4429	0.6403	1.79
11	184.52-300	10	2.16	-1.4272	-2.6689	0.3282	1.50
12	231.1-359.61	9	0.70	-1.1532	-2.6260	0.4839	0.74
13	273.15-425.16	10	0.85	-0.5229	-2.4997	0.1410	0.66
14	309.2-469.6	10	0.73	0.05010	-2.8860	0.1348	0.83
15	341.88-507.44	10	1.01	-5.3161	0.9700	0.7049	1.11
16	371.6-520	9	2.45	-9.0975	3.6311	0.7072	1.78
17	398.8-568.8	10	0.58	-1.5375	-1.7968	0.8780	0.34
18	423.97-594.63	10	0.74	0.4346	-3.0713	0.1056	0.82
19	447.31-617.6	10	0.84	0.8798	-3.4180	0.2331	0.74
20	261.4-408.1	10	0.82	-0.3350	-6.5324	0.4097	0.73
21	282.65-433.78	10	0.21	-3.7079	-0.1346	0.6694	0.20
22	353.87-554.15	10	1.92	-7.2721	1.6300	0.9003	1.84
23	169.43-263	9	0.59	-3.2420	-1.6783	0.4156	0.42
24	284-443.7	10	0.83	-0.9494	-2.4575	0.3874	0.68
25	192.2-290	9	0.72	0.09246	-2.5666	-0.2664	0.91
26	353.3-562.6	10	0.53	-1.3340	-2.1969	0.6823	0.58
27	383.78-594	10	1.07	-0.4433	-2.8338	0.08116	0.62
28	417.56-630.4	10	0.80	0.2803	-2.9827	0.03224	0.82
29	409.3-613	10	2.00	0.6378	-3.5218	0.1772	1.41
30	457.5-699	10	1.13	-0.2064	-2.4961	-0.07639	0.41
31	334.5-536.4	10	1.77	-1.9469	-1.4386	0.2246	1.68
32	349.9-556.35	10	0.97	-3.1871	-0.3853	0.4259	0.98
33	243.2-384.8	10	0.73	-1.3886	-2.3617	0.3054	0.71
34	242.4-369.3	10	3.63	-4.6580	-0.1002	0.5236	3.66
35	329.25-508.15	10	0.81	-2.0482	-2.0596	0.6685	0.65
36	391.15-594.75	10	0.32	-3.4112	-0.4498	0.6313	0.19
37	331.2-503.4	10	0.48	-1.9320	-1.4380	0.6210	0.48
38	350.25-523.25	10	0.82	-1.2991	-1.9242	0.4314	0.40
39	337.85-511.7	10	2.30	-1.5727	-1.8667	0.3278	0.69
40	353.45-513	10	3.81	-3.9630	0.8658	0.3879	4.53
41	373.2-533.1	10	1.64	-0.6224	-2.2897	0.1771	2.20
42	355.65-508	10	0.97	-0.4223	-2.2112	-0.07639	1.29
43	355.6-506.2	10	0.29	-2.2511	-0.9705	0.5248	0.26
44	455-693.15	10	1.96	-1.1525	-1.5162	0.3547	1.62
Grand Average			1.26				1.13

Total points=426

2 对式 (14)、(16) 的验证

为验证本文导出的式(14)和(16),从文献^[4]中选择了有代表性的44种物质(表1)进行了关联计算。 ΔH_v 数据来自文献^[4,5]。表2、3分别列出了对粘度和导热系数的计算结果。式(14)对两种性质的总平均关联误差(AAD)分别为1.87%(μ)和1.26%(λ);式(16)分别为1.68%和1.13%。适用的温度范围直到临界点。图1显示了几种物质粘度的计算结果。

3 讨论与结论

由表2、3可见,式(14)、(16)对两种传递性质的关联误差总平均小于2.0%,在实验误差范围内。计算体系包括了强极性物质在内的各类物质,可见此二式的通用性。

式(16)采用Watson式统一表示 $\Delta H_v, \Delta H_l$ 的系统误差可由参数 B_0 作调整变小,因而式(16)精度略高于式(14)。二式对粘度的关联误差略大于对导热系数的误差,可能是由于汽相粘度的测定误差较大所致。另外,对二种强极性化合物(氨、乙醇)的导热系数的关联误差稍大(>4%),说明方程对强极性物质适用性稍差。水的导热系数有反常现象^[4],在403K附近有一极大值,而在638K附近又有一极小值,当 $T \rightarrow T_c$ 时,又趋于发散(∞)。因此,式(14)、(16)不适用于水的导热系数。

公式的误差的主要来源有:①基本式(1),由于自由体积模型主要针对液体提出,用于汽、液两相,误差自然增大^[7];②胞腔溶液理论式(6)及式(4)(假设汽相为理想气体);③假设式(13)的近似性。上述误差应以第①种为主。

总之,由验证结果可见,本文建立的关联饱和汽、液两相传递性质的式(14)、(16)在相当宽的温度范围内满意地反映了两相性质间的关系,并适用于广泛的物系。这也说明了本文的理论方法及基本方程式(1)的可靠性。

参 考 文 献

- 1 S. 查普曼, T. G. 考林著, 刘大有, 王伯懿译. 非均匀气体的数学理论. 北京: 科学出版社, 1985
- 2 Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E. The Properties of Gases and Liquids. 4th ed. New York: McGraw Hill, 1987.388
- 3 Viswanath D S and Natarajan G. Data Book on the Viscosity of Liquids. New York: Hemisphere, 1989
- 4 Beaton C F, Hewitt G F. Physical Property Data for the Design Engineers. New York: Hemisphere, 1989
- 5 Daubert T E, Danner R P. Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds. New York: AIChE, 1985
- 6 刘洪勤. 北京化工学院学报, 1992, 19 (4): 1
- 7 刘洪勤. 物理化学学报 1994, 10(6): 印刷中
- 8 刘洪勤. 中国博士后文集, 第四集. 王光谦, 曲政, 龚旗煌编, 北京: 北京大学出版社, 1991. 699
- 9 刘洪勤, 汪文川, 卢焕章. 化学学报, 1993, 44 : 41
- 10 唐有祺. 统计力学及其在物理化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1979
- 11 Sengers J V. *Inter. J. Thermophys.*, 1983, 6: 203

The Correlations of Viscosities and Thermal Conductivities of Saturated Vapors with Those of Coexisting Liquids

Liu Hongqin

(Chemical Engineering Department, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A correlation of free volume of saturated vapor with that of coexisting liquid phase is derived from the cell theory of fluids. Then this correlation is combined with a revised free volume model proposed by this author for viscosity and thermal conductivity, equations are derived which correlate the viscosities and thermal conductivities of coexisting vapors and liquids with heat of vaporization and temperature. The literature data for 44 representative substances are used to test the equations and the results are satisfactory. It can be seen from this work that there might exist some relations between the transport properties of vapors and those of coexisting liquids.

Keywords: Viscosity, Thermal conductivity, Saturated Vapors, Liquids phase, Heat of vaporization, Temperature

《物理化学学报》已发表的文章获奖名录(五, 续¹)

序号	作者	文章题目及所刊年、卷(期)、页	获奖名称
5-9	顾登平, 刘朝辉	氯酸盐电还原机理的研究 1989, 5 (3): 316	河北省教委科技进步二等奖
5-10	伏羲路, 唐曦白, 黄志刚, 范荣政, 李明荣, 吴建新	硫化的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表面结构和价态的研究 1989, 5 (3): 327	河北师范大学理论成果一等奖 安徽省科协优秀论文一等奖
5-11	李莉, 王文新	$\text{C}_{440}/\text{C}_{540}/\text{Saf-T}$ 三元混合染料体系的荧光光谱研究 1989, 5 (3): 363	中科院长春分院科技进步三等奖
5-12	徐卫星, 杨上闻, 傅献彩	V_2O_5 表面氧和晶格氧的热脱附性能 1989, 5 (3): 367	江苏省科学技术进步三等奖
5-13	佟银合, 甄珍, 刘景瑶	疏水作用对光化学和光物理过程的影响Ⅷ. N -烷基吡啶在不良溶剂中的簇集及其荧光光谱 1989, 5 (4): 415	中国科学院自然科学二等奖
5-14	林智信, 黄道行	维生素 C 稀溶液光分解导致的振荡行为 1989, 5 (5): 492	国家教委科技进步三等奖 武汉大学优秀技术进步三等奖
5-15	杨上闻, 徐卫星	从 TPD 谱图求解 E_d 、 k_0 的等脱附速率法 1989, 5 (5): 541	江苏省科学技术进步三等奖
5-16	李和兴	$\text{GA}-\text{BrO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Mn}^{2+}$ 体系的复杂振荡反应的研究 1989, 5 (5): 597	上海师范大学优秀论文奖
5-17	傅相楠, 贺明谦, 周承邦, 曾国琴	全氟辛酸磺酸度函数 H_0 的测定 1989, 5 (4): 504	西南师范大学优秀论文奖

(上接 433 页, 下转 471 页)