

液体的粘度与内压

刘国杰* 胡 英

(华东化工学院化学系, 上海, 200237)

本文以液体粘性流动的 Eyring 模型为基础, 由热力学方法建立了一个液体粘度与内压间的关系式

$$\eta = \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\frac{P_i V_m}{\alpha RT} \right]$$

式中 ν 是活化分子落入空穴的频率; α 是一个与液体中形成空穴时所吸收的热与所需能量之比有关的参数。两者都是液体的特性常数。

在引入了某些近似式后, 由这个关系式能够推导出 Eyring 粘度公式, 与其不同的是推导中假定了空穴的大小等于一个分子所占液体的体积。本文还讨论了液体粘性流动的机理和活化能。

在液体输运性质的研究中, Eyring^[1,2] 的理论迄今仍占重要的地位, 他将反应速率的过渡状态理论推广到液体的输运现象, 得到了一个简单的粘度公式:

$$\eta = \frac{Lh}{V_m} \exp \left[\frac{\Delta_{vap} U}{2.45 RT} \right] \quad (1)$$

式中 $\Delta_{vap} U$ 和 V_m 分别为液体的蒸发能和摩尔体积, T 为热力学温度, R 、 L 和 h 分别为气体常数、Avogadro 常数和 Planck 常数。这个公式不仅能够解释液体的粘度 η 随温度 T 的变化规律, 而且还为工程提供了估算液体粘度的简单方法^[3]。

但是, Eyring 理论存在如下欠缺: 一是式(1)的最终获得借助了经验规律

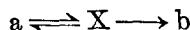
$$\Delta G^\ddagger = \Delta_{vap} U / 2.45 \quad (2)$$

即液体粘性流动的活化吉氏函数是蒸发能的 $1/2.45$ 。因此只能说是半经验的理论。特别是根据式(2)所提出的设想和液体粘性流动的机理^[4]是值得探讨的。二是式(1)的近似性。McLaughlin^[5]曾对 Ar 等六种液体的粘度进行了计算, 发现式(1)的计算值与实验值的平均误差高达 75%。致使如此大误差的原因不能不归因于这个理论的基础的可靠性。事实上, 反应速率过渡状态理论的基本公式是完全建筑在独立子统计力学的基础上, 而液体是典型的相倚子体系, 因此, 将前者简单地沿用于液体粘性流动过程, 其本身就是一种不可忽视的近似。本文则以 Eyring 的分子模型为基础, 用热力学方法导出一个液体粘度与内压的关系式, 用 15 种液体检验表明, 结果良好。

粘度与内压的关系式

首先, 我们沿用 Eyring 的流体粘性流动分子模型^[6], 假定液体具有似晶格的结构, 每一个分子都处在邻近分子所形成的胞腔里, 就象图 1 所示。相邻两液层间的距离为 λ_1 , 同一层中相邻两分子的间隔为 λ_2 , 其中每个分子所占的面积为 A_s 。设想液体流动的单元过程是一个分子从位置 a 跃迁到邻近的空穴 b。由于该分子必须通过邻近分子所构成的狭窄通道, 始可

落入空穴 b, 故需克服一个吉氏函数的增量为 δG° 的能垒。倘若分子处在能峰 X 的状态称为活化状态或过渡状态, 并假定流动的单元过程服从如下机理:



即处在 a 位置上的一般分子与活化分子呈热力学平衡状态, 平衡常数为 K° , 而流动的速率受分子从活化状态 X 落入空穴 b 的速率所控制。则当没有剪切力作用于液层时, 分子由位置 a 跃入 b 穴的跃迁频率 k_f 必与逆向过程——由位置 b 跃入 a 穴的跃迁频率 k_b 相等, 即

$$k_f = k_b = K^\circ \nu = \nu \exp \left[-\frac{\delta G^\circ}{kT} \right] \quad (3)$$

式中 ν 是分子从活化状态落入空穴的频率, 换句话说, $\frac{1}{\nu}$ 是活化分子的平均寿命, k 是 Boltzmann 常数。

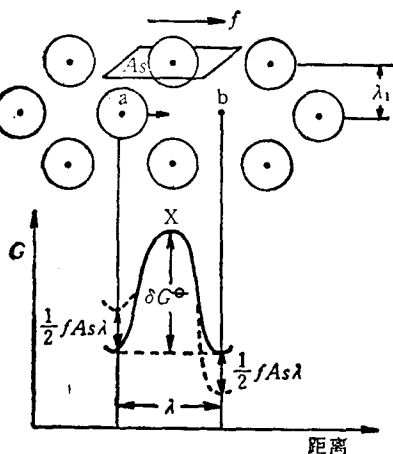


图1 液体粘性流动的分子模型

但当液层受剪切力作用时, 情况就不同了, 如果分子在单位面积上受力为 f 时, 能垒就变成如图1虚线所示。此时分子正向和逆向的跃迁频率分别变为

$$k'_f = \nu \exp \left[-\frac{\left(\delta G^\circ - \frac{1}{2} f A_s \lambda \right)}{kT} \right] \quad (4)$$

$$k'_b = \nu \exp \left[-\frac{\left(\delta G^\circ + \frac{1}{2} f A_s \lambda \right)}{kT} \right] \quad (5)$$

若 $\frac{1}{2} f A_s \lambda \ll kT$, 则分子从位置 a 跃入空穴 b 的净速率为

$$\Delta u = \lambda (k'_f - k'_b) = \frac{f A_s \lambda^2 \nu}{kT} \exp \left[-\frac{\delta G^\circ}{kT} \right] \quad (6)$$

这样, 由粘度的定义式

$$\eta \equiv \frac{f \lambda_1}{\Delta u}$$

可得

$$\eta = \frac{\lambda_1 kT}{A_s \lambda^2 \nu} \exp \left[\frac{\delta G^\circ}{kT} \right] \simeq \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\frac{\delta G^\circ}{kT} \right] \quad (7)$$

式中近似认为 $\lambda_1 \simeq \lambda$ 。

由于式中 δG° 是在液体中产生一个大小相等等于一个分子所占液体体积的空穴所引起的吉氏函数增量, 故若产生这样一个空穴所引起的液体体积变化(即空穴的体积)为 δV , 空穴与液体间的界面积增量为 δA , 则式(7)可进一步写成

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,P} \delta V / kT \right] \\ &= \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\gamma \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,P} V_m / RT \right] \end{aligned} \quad (8)$$

对于常压下的液体 $\delta G^\circ = \delta G$, 故可省略上标符号。式中 γ 为空穴与液体间的界面张力。

根据热力学关系,

$$\begin{aligned}\gamma &= \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P} \simeq \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P} \\ &= \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,P} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,P}\end{aligned}\quad (9)$$

式中

$$\frac{1}{\alpha} = 1 - T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P} \bigg/ \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,P} \quad (10)$$

其中 $\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P}$ 和 $\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,P}$ 分别为空穴的比表面熵和比表面能。因此 $1/\alpha$ 是一个关系到液体中可逆产生一个空穴所吸收的热与所需能量之比的参数。

这样, 将式(9)代入式(8), 可得

$$\eta = \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\frac{p_i V_m}{\alpha RT} \right] \quad (11)$$

这就是我们所得到的粘度与内压的关系式。式中 $P_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 是液体的内压。

对于缔合液体, 由于要产生这样一个空穴, 不仅需要克服分子间的 Van der Waals 引力, 而且还需要破坏氢键, 因此液体的能量应由两部分构成: 一是非极性能和极性能, 统称物理作用能 U_p , 这部分能量是体积的函数; 二是氢键能, 亦称化学作用能 U_c , 这部分能量与体积无关。因此, 对于缔合液体, 式(9)应相应地表示成

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,P} = \frac{1}{\alpha} \left[\left(\frac{\partial U_p}{\partial A}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial U_c}{\partial A}\right)_{T,P} \right] \\ &= \frac{1}{\alpha} \left[\left(\frac{\partial U_p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U_c}{\partial A}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,P} \right] \bigg/ \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,P}\end{aligned}\quad (12)$$

于是, 将式(12)代入式(8), 可得

$$\eta = \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\frac{p_i V_m + U_c}{\alpha RT} \right] \quad (13)$$

Wiehe 和 Bagley^[7] 曾证明, 缔合液体的 $P_i V_m$ 与氢键能之和等于液体的蒸发能。故式(13)亦可写成

$$\eta = \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} U}{\alpha RT} \right] \quad (14)$$

这就是缔合液体的粘度公式。

与 Eyring 粘度公式比较

不难看出, 式(11)、(14)与式(1)间有着密切的联系, 倘若引入某些近似关系, 便可由式(11)导出 Eyring 的粘度公式。

在文献[3]中, Eyring 指出, “反应速率过渡状态理论的简单结果可用这样几句话叙述: 活化配合物的浓度可由平衡常数 K^\ddagger 决定。活化配合物的分解速率, 对所有反应都相同, 即为通用频率 kT/h , 在室温时其值约为 10^{13}s^{-1} ”。现在假定处于活化状态的分子也是以这一通用频率跃入空穴, 即

$$\nu = \frac{kT}{h} \quad (15)$$

并在式(11)中代入 Hildebrand 关系式^[8]

$$P_i = \frac{\Delta_{\text{vap}} U}{V_m} \quad (16)$$

那么, 式(11)便变成

$$\eta = \frac{Lh}{V_m} \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} U}{\alpha RT} \right] \quad (17)$$

进一步, 由于空穴的大小适为一个分子所占液体的体积, 故若空穴呈球状, 则

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,P} = \frac{2}{r} = 2 \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{\frac{1}{3}} = 3.224 n^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

式中 r 为空穴的半径; n 为液体的数密度. 将式(18)代入式(9), 可得

$$\gamma = \frac{1}{3.224 n^{\frac{1}{3}}} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (19)$$

式(19)实际上即为 Rosseinsky^[9] 关系式.

然而, Davis 和 Scriven^[10] 也曾于 1976 年由统计力学方法导得一个类似的近似式

$$\gamma = \frac{1}{8 n^{\frac{1}{3}}} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (20)$$

于是, 由式(19)和(20)不难得到

$$\alpha = 8/3.224 = 2.48 \quad (21)$$

这样, 式(17)便变成

$$\eta = \frac{Lh}{V_m} \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} U}{2.48 RT} \right] \quad (22)$$

这个式子与 Eyring 粘度公式(1)十分一致.

对于缔合液体, 如本文后面所述, 因熵与能量间存在补偿现象, α 值与非缔合液体十分接近, 故式(22)也基本适用.

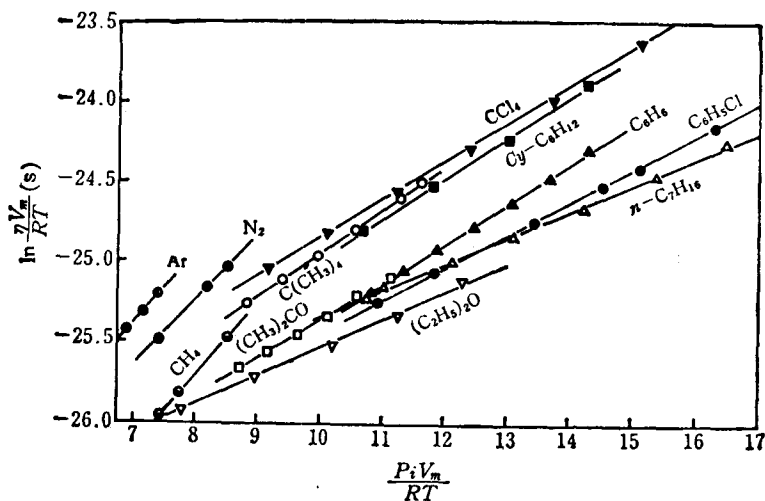
应予指出, 上述推导都是在假定空穴的大小正好等于一个分子所占液体体积的前提下得到, 这就是说, 液体粘性流动所需的空穴适为一个分子所占液体的体积, 而不象 Eyring 理论所认为, 只需一个分子所占液体体积的 $1/3$ 左右^[11].

产生这一分歧的关键之处, 在于 Eyring 等将液体的粘性流动过程类比为液体的蒸发过程^[2], 认为两者的区别仅在于前者没有熵变, 也不作体积功. 根据这一设想, 无疑式(10)中的 α 应等于 1, 故为解释式(2)所示的实验事实, 其唯一的可能只有假定空穴的大小小于一个分子所占液体的体积.

在这一推论下, Hirschfelder、Stevenson 和 Eyring^[4] 曾为液体的粘性流动设想了如下机理: 认为首先是一对分子挤压在一起, 然后旋转约 90° , 再彼此分开. 因为几何计算表明, 过程按这样的机理实施, 其所需外体积约为一个分子所占液体体积的 $1/3$. 我们认为, 在液体中形成一个空穴, 不仅会引起能量的变化, 而且还伴随着熵的增大, 这种熵变就是空穴与液体间形成界面时的比表面熵. 因此, 式(10)定义的 $1/\alpha$ 是不可能等于 1 的, 总是要比 1 小. 我们的上述推导表明, Eyring 粘度公式(1)中的 $1/2.45$ 正是由于存在这种表面熵所引起的, 而液体粘性流动所需空穴的大小, 应该毫无例外地是一个分子所占液体的体积. 因此, Hirschfelder、Stevenson 的 Eyring 的机理赖以建立的依据是值得商榷的.

参 数 ν 和 α

从上面的推导可知, Eyring 粘度公式只是式(11)和(14)的粗略近似式, 其近似性反映在式(15)、(16)和(20)中, 这些公式都带有不同程度的近似性. 由于这些近似关系, 使式(11)和(14)中的 ν 和 α 变成了与液体本性无关的通用参数, 这虽使 Eyring 粘度公式具有了预测的

图2 若干正常液体的 $\ln(\eta V_m/RT) - P_i V_m/RT$ 图

图中液体的粘度数据取自文献[5、12、13], 内压的数据来源见文献[14]

功能,但却使预测结果与实验值间的误差不可忽视。

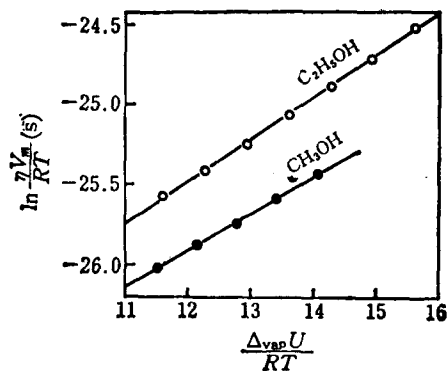
其实, 参数 ν 是活化分子的特征频率, α 也应与液体的本性有关, 它们都应是液体的特性常数。这就是说, 对于正常液体, 按照式 (11), 若将 $\ln \frac{\eta V_m}{RT}$ 对 $\frac{P_i V_m}{RT}$ 作图, 得到的应是一条直线 (见图 2)。同样, 对于缔合液体, 则按照式 (14), 将 $\ln \frac{\eta V_m}{RT}$ 对 $\frac{\Delta_{\text{vap}} U}{RT}$ 作图, 也应是一条直线 (见图 3)。并且由这些直线的截距和斜率可以分别获得各种液体的特性常数 ν 和 α 。

表 1 即为此而获得的若干液体的特性常数 ν 和 α 值由表可见, 不同液体的 ν 和 α 值是不同的, 对于表列液体, ν 值在 $5 \times 10^{11} - 6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 范围, α 值在 2—6 范围, 并不象 Eyring 粘度公式所示, 是两个普适的通用参数。其中特征频率 ν 都要比 Eyring 的通用频率 kT/h (约 $6 - 8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) 小, 而参数 α 则一般要比 2.45 大。这一结果是不难解释的, 如上所述, Eyring 是用通用频率 kT/h 代替了特征频率 ν , 然后用 93 种液体在沸点下的粘度实验数据来回归活化吉氏函数与蒸发能间的关系, 这才得到了式 (2) 所示的统计规律。显然, 为了满足沸点下粘度的实验值, 频率的偏高必然导致 Eyring 粘度公式中 α 值的偏低。

根据上述推导结果, 液体的粘度与温度间应服从如下关系:

$$\eta = \eta_0(T) \exp[E_{\text{vis}}(T)/RT] \quad (23)$$

式中的指前因子 $\eta_0(T)$ 和粘性流动活化能 $E_{\text{vis}}(T)$ 都是物性和温度的函数。这种类型的关系式也已为其它理论所得^[5, 16]。由于这类公式中, 指前因子与活化能间往往存在着补偿现象, 故即使将 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图, 也常常表现出很好的线性关系。

图3 缔合液体的 $\ln(\eta V_m/RT) - \Delta_{\text{vap}} U/RT$ 图

甲醇和乙醇的内压和蒸发能数据取自文献 [15], 粘度数据取自文献 [13]

表1 若干液体的特性常数 ν 和 α 值

液 体	温度范围/K	ν/s^{-1}	α
Ar	84—111	1.66×10^{12}	2.53
N ₂	69—77	2.22×10^{12}	2.51
CH ₄	93—108	5.90×10^{12}	2.16
C(CH ₃) ₄	258—303	1.03×10^{12}	3.69
CCl ₄	273—373	6.54×10^{11}	4.24
C ₆ H ₆	283—343	1.33×10^{12}	3.93
<i>cy</i> -C ₆ H ₁₂	293—353	9.37×10^{11}	3.89
(CH ₃) ₂ CO	273—323	1.10×10^{12}	4.25
C ₆ H ₅ Cl	293—393	8.89×10^{11}	4.85
(C ₂ H ₅) ₂ O	273—373	7.34×10^{11}	5.61
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	273—332	6.26×10^{11}	5.52
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	280—365	5.47×10^{11}	5.97
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	285—395	5.41×10^{11}	5.99
CH ₃ OH	298—338	3.00×10^{12}	4.26
C ₂ H ₅ OH	303—363	3.04×10^{12}	3.68

表2 若干液体的粘性流动活化能

液 体	T/K	$P_i V_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{vap} U / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\frac{1}{\alpha}$	$E_{vis}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ar	90	5.14		0.396	2.04
N ₂	70	4.83		0.399	1.93
CH ₄	100	6.54		0.462	3.03
C(CH ₃) ₄	303.15	22.23		0.271	6.02
CCl ₄	303.15	32.92		0.236	7.76
C ₆ H ₆	303.15	33.02		0.251	8.30
<i>cy</i> -C ₆ H ₁₂	303.15	34.47		0.257	8.86
(CH ₃) ₂ CO	303.15	24.32		0.235	5.72
C ₆ H ₅ Cl	303.15	39.57		0.206	8.15
(C ₂ H ₅) ₂ O	303.15	26.74		0.178	4.77
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	303.15	31.50		0.181	5.71
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	303.15	37.42		0.168	6.27
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	303.15	43.00		0.167	7.18
CH ₃ OH	298.15	11.68	34.83	0.235	8.19
C ₂ H ₅ OH	303.15	16.48	39.24	0.272	10.7

按照式(23), 正常液体和缔合液体的粘性流动活化能应分别为

$$E_{vis}(T) = P_i V_m / \alpha \quad (24)$$

和

$$E_{vis}(T) = \Delta_{vap} U / \alpha \quad (25)$$

这就是说, 活化能的大小全然取决于空穴形成的难易, 而后者不仅与形成空穴时的能量因素有关, 而且还与熵变有关。式(24)和(25)中的 $P_i V_m$ 或 $\Delta_{vap} U$ 即表示克服分子间的作用所需的能量, $1/\alpha$ 则与形成空穴时的熵与能量之比有关。表2列出了若干液体在某特定温度下的 $P_i V_m$ 、 $\Delta_{vap} U$ 、 $1/\alpha$ 和 $E_{vis}(T)$ 值。

由表可见, 临界温度较低的液体之所以活化能较低, 主要归因于能量的因素。而链烷烃的活化能不高, 则主要归因于熵的因素。至于缔合液体, 它们的活化能较高, 主要是由于克服氢

键能所致。此外,表列缔合液体的 $1/\alpha$ 值与正常液体差不多,这一事实还说明了形成空穴时,不仅缔合液体的比表面能显著增大,而且比表面熵也相应地增大,这种熵与能量间的补偿是速率和平衡过程中常见的现象,在 Eyring 等^[17]的工作中也发现了这一现象。

参 考 文 献

- [1] Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **1936**, *4*, 283.
- [2] Kincaid, J. F.; Eyring, H.; Stearn, A. E., *Chem. Rev.*, **1941**, *28*, 301.
- [3] Powell, R. E.; Roseveare, W. E.; Eyring, H., *Ind. Eng. Chem.*, **1941**, *33*, 430.
- [4] Hirschfelder, J. O.; Stevenson, D.; Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **1937**, *5*, 896.
- [5] McLaughlin, E., *Trans. Farad. Soc.*, **1959**, *55*, 28.
- [6] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B., "Molecular Theory of Gases and Liquids" Wiley, New York, **1954**, Chap. 9.
- [7] Wiehe, I.; Bagley, E. B., *AIChE J.*, **1967**, *13*, 836.
- [8] Hildebrand, J. H.; Scott, R. L., "The Solubility of Nonelectrolytes" 3rd Edn, Reinhold, New York, **1950**, Chap. 7.
- [9] Rosseinsky, D. R., *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 1578.
- [10] Davis, H. T.; Scriven, L. E., *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80*, 2805.
- [11] Ewell, R. H.; Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **1937**, *5*, 726.
- [12] Washburn, E., "International Critical Tables", Vol. 7, McGraw-Hill, New York, **1930**.
- [13] Timmermans, J., "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier, Amsterdam, **1950**.
- [14] 刘国杰, 胡 英, 化学学报, **1985**, *43*, 626.
- [15] Bagley, E. B.; Nelson, T. P.; Scigliano, J. M., *J. Paint Technol.*, **1971**, *43*, 35.
- [16] Andrade, E. B. da C., *Philos. Mag.*, **1934**, *17*, 497; 698.
- [17] Roseveare, W. E.; Powell, R. E.; Eyring, H., *J. Appl. Phys.*, **1941**, *12*, 669.

Viscosity and Internal Pressure for Liquids

Liu Guo-Jie* Hu Ying

(East China Institute of Chemical Technology, Shanghai, 200237)

Abstract

Based on Eyring's model of viscous flow, a relation between viscosity and internal pressure for liquids is established by thermodynamic method

$$\eta = \frac{RT}{V_m \nu} \exp \left[\frac{P_i V_m}{\alpha RT} \right]$$

where ν is frequency with which activated molecule falls in the hole; α is a parameter related to the ratio of heat absorbed to energy required for forming a hole in liquids. Both are characteristic constants of liquids.

The Eyring's viscosity formula can be derived from this relation by introducing some approximants. But it is necessary to assume the size of hole just equals the volume occupied by a molecule, rather than one-third the volume of a molecule as considered by Eyring and his collaborators. The mechanism and activated energy for viscous flow of liquids are discussed in accordance with this result.