

# 临界点附近气体热传导与粘度的特性和计算方法

周学华

(中国科学院力学研究所)

**摘要** 应用限定立方模型参数标度状态方程和重整化群理论的一些结果,提出了奇异热传导和奇异粘度的计算公式与计算方法。该方法对热传导和粘度的工程计算具有足够好的正确度,同时又非常简便,从而具有很大的实用价值。对CO<sub>2</sub>的计算结果与测量值之间的一致性令人满意的。它们之间的偏差小于10%。

## 一、引言

早在五十至六十年代实验<sup>[1,2]</sup>指出:流体的输运性质特别是热传导在临界点附近具有明显的奇异特性。但是,在当时并没有得到公认。其原因是临界区(一般把对比密度 $\leq |30\%|$ 和对比温度 $\leq |3\%|$ 的区域称为临界区)的输运性质实验非常难做,实验数据又较少;一些传统理论都认为热传导在临界点是有限值。尽管如此,这个问题受到广泛的兴趣和研究。一直到七十年代初重整化群理论的出现,从理论上首先解决了临界区静态性质的奇异特性问题。随后当把重整化群理论应用到动态性质研究时,解决了很多长期争论的问题。这样不仅从经验上而且从理论上证明了热传导在临界区具有奇异特性,在临界点是发散的。

应用与热力学奇异量一样的概念,热传导分为两部份——奇异热传导与非奇异热传导(又称基值热传导)。基值热传导从经验上是由远离临界点的实验数据外推到临界区而求得的。七十年代初 J. V. Sengers<sup>[3,4]</sup>从CO<sub>2</sub>热传导的实验值 $\lambda$ 减去由高温数据外推得到的基值热传导 $\lambda_B$ 求得了奇异热传导 $\Delta\lambda$

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_B \quad (1)$$

他借助于NBS参数状态方程和动态标度律,从经验上证明:标度热传导与标度相关函数近似相等即

$$((\rho/\rho_c)^{1/2} \cdot \Delta\lambda)/(\Lambda|\Delta\rho|^{-\psi/\beta}) = ((\rho/\rho_c)^{1/2} \cdot \xi)/(\xi_0|\Delta\rho|^{-\nu/\beta}) \quad (2)$$

其中 $\rho$ 为密度, $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ , $\xi$ 为相关长度, $\Lambda$ , $\xi_0$ 为常数, $\psi$ 、 $\beta$ 、 $\nu$ 为临界指数,下标 $c$ 表示临界态。当 $\psi = \nu = 0.63$ 时,式(2)意味着

$$\Delta\lambda \propto \xi \quad (3)$$

随后,将重整化群理论应用到研究动态临界现象时,从理论上证明了标度律和动态普适类的正确性以及很多其他重要结果<sup>[5]</sup>。其中对本文有密切关系的结果为

本文于1984年2月22日收到,1985年2月26日收到修改稿。

$$\Delta\lambda \propto \xi^{x_\lambda} \quad (4)$$

$$\Delta\mu \propto \xi^{x_\mu} \quad (5)$$

$$x_\lambda + x_\mu = \varepsilon + \eta \quad (6)$$

$$x_\lambda = \frac{18}{19} \varepsilon(1 - 0.033\varepsilon + \dots), \quad x_\mu = \frac{1}{19} \varepsilon(1 + 0.238\varepsilon + \dots) \quad (7)$$

其中  $\varepsilon = 4 - d$ ,  $d$  为维数,  $\Delta\mu$  为奇异粘度,  $\eta$  为临界指数. 有了上述结果, 仍不能直接用于工程需要的输运性质的计算.

本文的目的, 就是要解决上述问题. 本文应用限定立方模型参数标度状态方程和重整化群理论所给出的结果, 求出  $\xi$  的表达式, 提出适用于工程计算的奇异热传导(或热传导)和奇异粘度(或粘度)的计算公式和计算方法. 该方法既简便又具有满足工程计算需要的正确度. 它能使我们从少量实验数据或离临界点较远的实验值(较易测量的实验)求出临界点附近的粘度和热传导(很难测量的实验值). 所以它具有很大的实用价值. 就本文对  $\text{CO}_2$  热传导和粘度的计算结果来说, 与实验值的偏差小于  $\pm 1.0\%$ . 这种计算正确度是很令人满意的.

## 二、计算公式与方法

**相关长度公式** 由限定立方模型参数标度状态方程表示的等温压缩率<sup>[6]</sup>为

$$\Delta T = R(1 - \rho^2\theta^2) \quad (8)$$

$$\Delta\rho = kR^b\theta(1 + c\theta^2) \quad (9)$$

$$\chi_T = \rho^2 K_T = R^{-\gamma}(k/a) \quad (10)$$

其中  $\Delta T = (T - T_c)/T_c$ ,  $a, k$  为物质特性常数,  $R, \theta$  为状态方程参变数,  $\beta, \gamma$  为临界指数,  $K_T$  为等温压缩性,  $b = 1.2755$ ,  $c = 0.055$ .

由 Ornstein-Zernike 理论<sup>[7]</sup>可得

$$\xi = D[k_B T \chi_T / (m\rho)]^{1/2} \quad (11)$$

其中  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $m$  为质量. 由式(10)、(11)得

$$\xi = \xi_0 R^{-\nu} D(\theta) \quad (12)$$

其中  $\xi_0 = ((k_B T k) / (m\rho a))^{1/2} = (k_B T k) / (m \cdot \rho \cdot a)$ ,  $\nu = \gamma/2$ ,  $D$  为直接相关函数. 是参变数  $\theta$  的偶函数, 是解析函数. 由 Landau-Ginzburg-Willson 模型的  $\varepsilon$  展开求得  $D(\theta)$  的近似表达式<sup>[8]</sup>为  $D(\theta) = (1 + 1.16\theta^2)$ . 代入到式(12)就得到以参变数  $R, \theta$  表示的相关长度公式:

$$\xi = \xi_0 R^{-\nu} (1 + 1.16\theta^2) \quad (13)$$

这就是本文计算公式中要用的相关长度公式. 使用修正的 O-Z 理论公式仍可得到与式(13)相同的公式.  $\xi_0$  可由文献[6]的表(2)、(3)查得, 或用公式计算求得.  $R, \theta$  可由  $\Delta T, \Delta\rho$  对式(8)、(9)迭代求出. 这样就可以由一组  $\Delta T, \Delta\rho$  值求出相对应的  $\xi$  或  $\xi/\xi_0$  的值.

**奇异热传导** 用下列三种方法求之.

方法 1 由近似等式(2)、(13)和  $\nu = \phi$  得

$$\Delta\lambda \approx \Lambda(\xi/\xi_0) = \Lambda R^{-\nu} (1 + 1.16\theta^2) \quad (14)$$

$\Lambda$  值由临界等容线上的幂次定律

$$\Delta\lambda(\rho_c, T) = \Lambda\Delta T^{-\nu} \quad (15)$$

求出。对  $\text{CO}_2$  来说  $\Lambda = 0.0028$  瓦/米度,  $\nu = 0.63$ 。这样由  $R, \theta$  就能求出临界区的奇异热传导。该公式的优点是计算范围广, 计算正确度较高(见表1), 缺点是需要知道  $\Lambda$  值。

方法2 根据式(4)假定

$$\Delta\lambda = A(\xi/\xi_0)^B \quad (16)$$

成立。由实验值  $\lambda$  减去基值热传导  $\lambda_B$  求得  $\Delta\lambda$ , 然后再由  $\Delta\lambda$  值对式(16)进行回归分析, 求出系数  $A$  与  $B$ 。本文采用  $T - T_c = 3.83^\circ\text{K}$  ( $T_c = 304.12^\circ\text{K}$ ) 的实验数据<sup>[1]</sup>求得下列公式

$$\Delta\lambda = 2.9970 \times 10^{-3}(\xi/\xi_0)^{0.9637} \quad (17)$$

方法3 根据经验我们还可以简单地假定  $\Delta\lambda$  与  $\xi$  的关系是线性函数即

$$\Delta\lambda = A + B(\xi/\xi_0) \quad (18)$$

与方法2相似, 对上式进行回归分析求出系数  $A$  和  $B$ 。对  $\text{CO}_2$  的上述实验数据进行分段回归分析求得的公式为

$$\begin{cases} \Delta\lambda = 6.9027 \times 10^{-3} + 2.5450 \times 10^{-3}(\xi/\xi_0), & \text{对 } \rho \leq \rho_c \\ \Delta\lambda = -2.480 \times 10^{-3} + 2.8676 \times 10^{-3}(\xi/\xi_0), & \text{对 } \rho \geq \rho_c \end{cases} \quad (19)$$

上述两个方法的优点是仅需要离临界点较远的实验数据, 并不需要方法1中的  $\Lambda$  值; 计算正确度也足够高。方法3的缺点是, 远离临界点时系数  $A$  不为零, 是经验的简便近似公式。

**基值热传导** 热传导在临界点的发散, 与  $C_V$  一样, 是缓慢的。在临界区基值热传导占有一定的比例, 离临界点愈远所占的比例就愈大。所以必须正确计算它, 否则会对热传导的计算带来很大误差。基值热传导是由远离临界点的实验数据外推到临界区而求得的。本文采用剩余热传导的概念, 临界区的基值热传导就可以由下式求得<sup>[14,10]</sup>

$$\lambda_B(\rho, T) = \bar{\lambda}(\rho) + \lambda(0, T) \quad (20)$$

其中  $\lambda(0, T)$  是与  $\lambda_B$  同温度下的零密度的气体热传导,  $\bar{\lambda}(\rho)$  为剩余热传导。  $\text{CO}_2$  的  $\lambda_B$  的表达式为

$$\lambda_B(\rho, T) = \lambda(0, T) + \lambda_1\rho + \lambda_2\rho^2 + \lambda_3\rho^3 \quad (21)$$

其中  $\lambda_1 = 0.6678 \times 10^{-4}$ ,  $\lambda_2 = 1.083 \times 10^{-7}$ ,  $\lambda_3 = 3.659 \times 10^{-10}$ ,  $\lambda_B$  的单位为瓦/米度。(式中密度单位为 amagat 单位,  $1 \text{ amagat} = 0.0019764$  克/厘米<sup>3</sup>)。有了  $\Delta\lambda$  和  $\lambda_B$  就可以用式(1)求出临界区的热传导。

**粘度** 关于粘度在临界区是否有奇异特性的争议, 比热传导的争议大得多。从理论上来看, 只有当重整化群理论应用到研究动态临界现象时才明确地回答了这个问题。由公式(5)可见奇异粘度与相关长度成幂次关系, 而相关长度在临界点是无穷大(见式(12), 当  $R \rightarrow 0$  时, 状态就趋于临界态), 故在临界点粘度也应是无穷大。然而由式(6)可知, 对三维体系来说,  $\chi_1/\chi_\mu = 14$ , 这就意味着奇异粘度的发散速度要比奇异热传导的发散速度慢得多。热传导是弱发散, 所以粘度是更弱的发散, 只有在非常靠近临界点时, 粘度的奇异特性才能显示出来。从实验上来看, 在两元流体混合临界点附近, 奇异粘度已被较多的实验所证实<sup>[4]</sup>。而纯流体与两元混合流体是属于同一普适类的。属于同一普适类的体系能用同一个标度函数来描述且具有相同的渐近特性, 从这一点也可以推知, 纯流体也应存

在着奇异粘度。少量的纯流体实验也证实了奇异粘度的存在。这样,与热传导一样,紧靠临界点的区域粘度也应由奇异粘度与基值粘度两部份所组成。根据(5)式假定下式

$$\Delta\mu = A(\xi/\xi_0)^B \quad (22)$$

成立。与热传导方法相同,对上式进行幂回归分析,求出系数  $A$  和指数  $B$ 。对  $\text{CO}_2$ , 本文对  $T = 304.25^\circ\text{K}$  ( $T_c = 304.12^\circ\text{K}$ ) 的实验数据<sup>[9]</sup>进行幂回归分析,求得

$$\Delta\mu = 1.2639(\xi/\xi_0)^{0.5701}, \rho \leq \rho_c \quad (23)$$

$$\Delta\mu = 2.7495(\xi/\xi_0)^{0.5389}, \rho \geq \rho_c$$

同样,基值粘度<sup>[10]</sup>可用下式表示

$$\mu_B = \bar{\mu}(\rho) + \mu(0, T) \quad (24)$$

$$\text{其中} \quad \mu(0, T) = 1.554T^{1/2}/(1 + 246T^{-1}10^{-3}/T) \quad (25)$$

$$\bar{\mu}(\rho) = \mu_1\rho + \mu_2\rho^2 + \mu_3\rho^3 \quad (26)$$

对  $\text{CO}_2$  来说,  $\mu_1 = 42.58$ ,  $\mu_2 = 661.70$ ,  $\mu_3 = 82.89$ ,  $\bar{\mu}$  的单位为微泊,  $\rho$  的单位为克/厘米<sup>3</sup>。这样,临界区的粘度可由下式表示

$$\mu(\rho, T) = \Delta\mu(\rho, T) + \bar{\mu}(\rho) + \mu(0, T) \quad (27)$$

### 三、计算结果

热传导和奇异热传导的计算结果画于图1和图2。三种计算方法的结果与实验值的比较,以  $\Delta T = 3.7156 \times 10^{-3}$  的计算结果为例列于表1。由表1可见,三种方法的

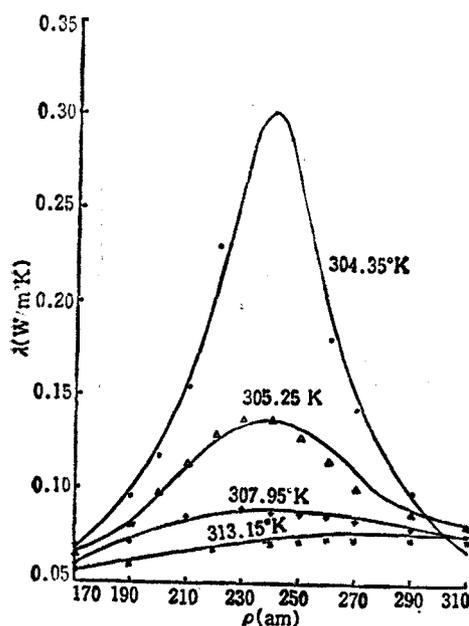


图1 热传导随密度的变化曲线——本文计算值  
●△+×——实验值

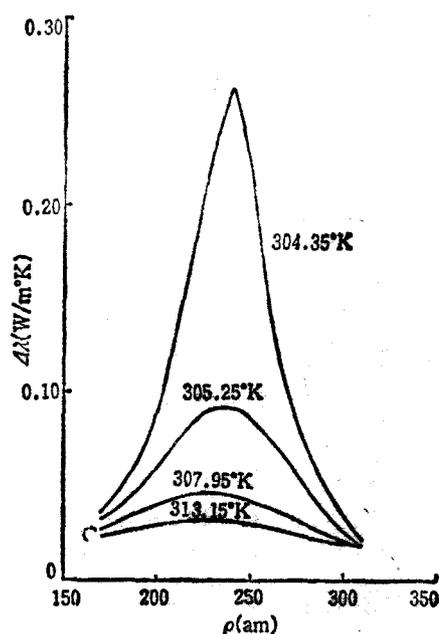


图2 奇异热传导随密度的变化,曲线为本文计算值

表1 实验值与计算值的比较

 $(\Delta T = 3.7156 \times 10^{-3}, \text{CO}_2)$ 

$\rho$ (amagat)	$\lambda$ (瓦/米度)				计算3的偏差	$\lambda_B$ (瓦/米度) 计算值
	实验值	计算1	计算2	计算3		
170	0.06498	0.0606	0.0614	0.0650	+0.03%	0.0331
190	0.08490	0.0808	0.0818	0.0836	-1.5%	0.0359
200	0.09882	0.0949	0.0960	0.0966	-2.2%	0.0374
210	0.1134	0.1107	0.1117	0.1110	-2.1%	0.0390
220	0.1289	0.1255	0.1266	0.1248	-3.2%	0.0406
230	0.1381	0.1358	0.1368	0.1342	-2.8%	0.0423
240	0.1372	0.1387	0.1397	0.1384	0.9%	0.0441
250	0.1280	0.1337	0.1347	0.1332	4%	0.0460
260	0.1146	0.1232	0.1244	0.1225	6.9%	0.0479
270	0.1025	0.1110	0.1121	0.1100	7.3%	0.0499
290	0.08745	0.0915	0.0924	0.0899	2.7%	0.0542
310	0.08042	0.0820	0.0829	0.0802	-0.3%	0.0588
		4.7*	4.7*	3.5*		

表2 粘度实验值与计算值的比较

 $(\Delta T_1 = 4.2745 \times 10^{-2}, \text{CO}_2)$ 

$\rho$ (克/厘米 <sup>3</sup> )	$\mu$ (泊)		$\frac{\Delta\mu}{\mu}$ 计算值	$\mu_B$ 计算值	$\mu$ 的计算值 的偏差	外推法的偏差
	实验值	计算值				
0.30	228.6	228.8	3.82	224.99	0.08%	-1.6%
0.40	290.0	288.4	9.81	278.63	-0.5%	-3.9%
0.45	328.1	330.2	19.1	311.13	-0.6%	-5.2%
0.468	344.9	344.3	20.5	323.77	-0.2%	-6.1%
0.50	377.0	377.6	30.5	347.50	0.2%	-7.8%
0.55	404.8	403.6	15.8	387.80	-0.3%	-4.2%
0.575	421.0	421.7	12.2	409.44	0.2%	-2.8%
					0.3*	1.9*

\* 表示总体标准差。

计算结果与实验值的偏差大致相同,都小于  $\pm 10\%$ 。其他温度下的计算结果的偏差也小于  $\pm 10\%$ 。所以计算正确度是非常令人满意的。表1中最后一行带\*的数字为总体标准差。由表1还可以见到,奇异热传导在热传导中所占的比例是很大的。有的甚至比基值热传导大好几倍。由此可见,在以前的工程计算中由于缺乏实验数据用基值热传导代替热传导是非常不正确的。有时造成的误差会高达好几倍。

对粘度的计算结果画于图3。与实验结果的比较列于表2。

由表2的最后两列可见,本文计算方法比外推方法的正确度要高得多。由图3和表2可见,当  $\Delta T_1 = 4.2766 \times 10^{-4}$ , 密度在0.3—0.6克/厘米<sup>3</sup>范围内,只有很弱的奇异粘度。它在总粘度中所占的比例小于8%。这和前面理论分析基本是一致的。当  $\Delta T$  较大时其奇异粘度就更小。由此可以推知,当  $\Delta T > \Delta T_1$  时忽略奇异粘度,用基值粘度代替

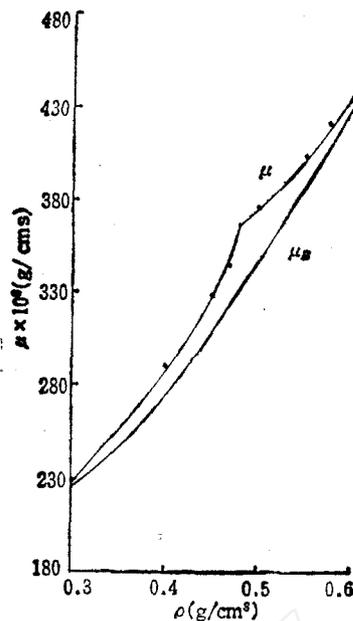


图3 粘度与基值粘度随密度的变化曲线——本文计算值

●——实验值

总粘度不会产生很大误差。当  $\Delta T' < \Delta T_1$  时,也就是当温度非常紧靠  $T_c$  时,才必须考虑奇异粘度。

### 参 考 文 献

- [1] Michels, A., Sengers, J. V. et al., *Physica*, 28 (1962), 1216.
- [2] Green, M. S. et al., *Critical Phenomena*, Proceeding of a Conference, Washington, D. C. (1965).
- [3] Sengers, J. V. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 26(1971), 70.
- [4] Sengers, J. V. et al., NASA CR-2112 (1972).
- [5] Hohenberg, P. C., *Rev. Mode. Phys.*, 49(1977), 435.
- [6] Croxton, C. A., *Progress in Liquid Physics*, John Wiley and sons (1978).
- [7] Fisher, M. E., *J. Math. Phys.*, 5(1964), 944.
- [8] Moldover, M. R. et al., *Rev. Mode. Phys.*, 51 (1979), 79.
- [9] Kestin, J. et al., *Physica*, 30(1964), 161.
- [10] Swinney, H. L. et al., *Phys. Rev.*, A8(1973), 2586

## CHARACTERISTICS AND CALCULATING METHODS OF THERMAL CONDUCTIVITY AND VISCOSITY OF GASES NEAR THE CRITICAL POINT

Zhou Xuehua

(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

### Abstract

Using parametric scaled equation of state of restricted cubic model and results of renormalization group, some calculating formulae and methods of singular thermal conductivity and anomalous viscosity are presented. The formulae are  $\Delta\lambda = AR^{-2} \cdot (1 + 1.16^2)$ ,  $\Delta\lambda = c(\xi/\xi_0)^D$  and  $\Delta\mu = E(\xi/\xi_0)^F$ . They are accurate enough as well as simple for engineering calculation. Thus they are of much practical value. Agreement of calculated values with measured ones is quite satisfactory for  $\text{CO}_2$  and its deviations are less than  $\pm 10\%$ .

www.cnki.net