

实验 1 二氧化碳临界状态观测及 P-V-T 关系实验

1. 实验目的

- (1) 观察凝结和汽化过程；
- (2) 观察临界态附近的气液两相模糊现象；
- (3) 观察超临界压力下加热或冷却时的气液两相连续变化过程；
- (4) 测定某温度下 CO_2 的饱和蒸气压及饱和气、液两相的密度；
- (5) 测定 CO_2 的临界参数 P_c, V_c 和 T_c ；
- (6) 测定 CO_2 的 $P\text{-}V\text{-}T$ 关系，在 $P\text{-}V$ 图上绘出等温线。

2. 实验设备及原理

- (1) 整个装置由压力台、恒温器和本体 3 部分组成，如图 1-1 所示。

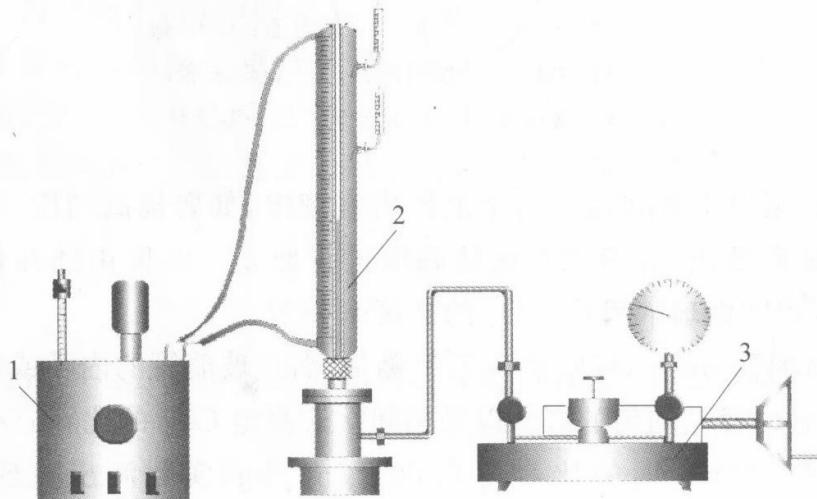


图 1-1 二氧化碳 $P\text{-}V\text{-}T$ 关系测定实验系统

1—恒温器；2—本体；3—压力台

- (2) 实验台本体构成如图 1-2 所示。

(3) 实验时，由压力台送来高压油，进入高压容器和玻璃杯的上半部，压迫水银进入预先装有 CO_2 气体的承压玻璃管，使 CO_2 被压缩，其压力和容积通过压力台上的活塞杆前进或后退进行调节。温度由恒温器给水套的水温来控制。

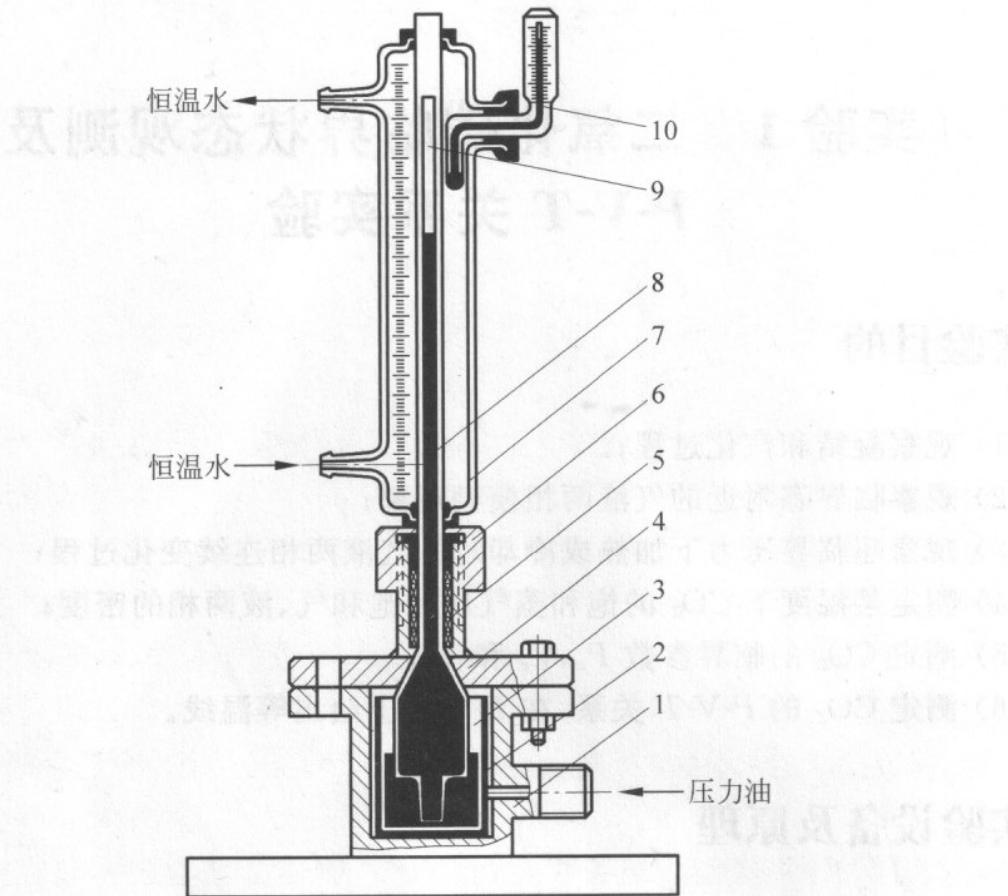


图 1-2 实验台本体

1—高压容器；2—玻璃杯；3—压力油；4—水银；
5—密封填料；6—填料压盖；7—恒温水套；
8—承压玻璃管；9—CO₂ 空间；10—温度计

(4) CO₂ 的压力由装在压力台上的压力表读出,如要提高精度,可由加在活塞转盘上的平衡砝码读出,并考虑水银柱高度进行修正。温度由插在恒温水套中的温度计读数,容积则由玻璃管内 CO₂ 的高度来衡量。

由于灌进玻璃管内的 CO₂ 质量 G 不便测量,而且玻璃管的内径或截面积 A 也不易测准(但玻璃管内径是均匀的),所以采用间接法测定 CO₂ 的比容 ν(m³/kg)。已知 CO₂ 液体在 27℃,9MPa 时的比容为 0.00128m³/kg,实际测出玻璃管内 CO₂ 在 27℃,9MPa 时的液柱高度为 h₁(m),则可列出如下关系式:

$$\nu(27^\circ\text{C}, 9\text{ MPa}) = \frac{h_1 A}{G} = 0.00128 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (1-1)$$

所以

$$k = \frac{G}{A} = \frac{h_1}{0.00128} (\text{kg/m}^2) = \text{常数} \quad (1-2)$$

即可以把 k 作为仪器常数。在任意温度和压力的 CO₂ 比容则可计算如下:

$$\nu = \frac{h}{G/A} = \frac{h}{k} \quad (1-3)$$

3. 实验步骤和实验结果的处理

1) 实验步骤

(1) 先将恒温器调节到一定温度(如27℃),对本体维持一定温度(一般先做低温条件下的实验,然后再做较高恒温条件下的实验)。

(2) 利用活塞式压力计对玻璃容器中的CO₂加压,加压时要缓慢转动手轮,使活塞杆缓慢推进压力油进入本体。玻璃容器内的CO₂受压缩后体积逐渐减小,在此过程中随时记录下各个不同压力(3,4,5MPa,饱和压力,6,...,9.5MPa)下的CO₂体积数据。每隔0.5MPa读一组压力、体积数据,注意不要忘记测量在27℃,9MPa时的液柱高度。在t=27℃的恒温条件下,CO₂的饱和蒸气压约为5.8~5.9MPa,此时应注意观察纯物质的相变过程。在比饱和蒸气压力稍高和稍低的压力区应适当多记录一些数据,尤其找准露点与泡点数据,以便测准饱和气、液相的体积数据。

(3) 做完27℃的等温线以后,可将恒温器调节到临界温度t_c=31.1℃,温度计精确到1℃,估读一位到0.1℃。如果本体内压力已经是9.5MPa,则可将活塞杆缓慢退出,使压力逐渐下降,随时记录各不同压力时的CO₂柱高度。也可以先卸压,然后按低压至高压的顺序进行测试,注意卸压时千万不能拧开油杯阀门卸压(参见注意事项(2))。

(4) 将恒温器调到35℃,再读一组压力、体积数据,与临界点以下及临界点的结果进行比较。

2) 数据处理

(1) 根据27℃,9MPa的实测数据和已知的该温度、压力条件下的比容值计算仪器常数:

$$k = \frac{G}{A} = \frac{h_1}{0.00128} \quad (1-4)$$

(2) 将测得的数据整理成表,并在P-V图上做出等温线。

(3) 应用RK状态方程:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (1-5)$$

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, \quad b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-6)$$

进行体积数据推算，并与相应的实验值比较。 CO_2 的临界参数为： $T_c = 304.2\text{K}$ ， $P_c = 7.376\text{MPa}$ 。

(4) 对所测数据进行误差分析。

4. 注意事项

- (1) 最高温度不要超过 60°C ，最高压力不要超过 9.5MPa 。
- (2) 不要在气体被压缩的情况下打开油杯阀门，使 CO_2 突然膨胀而逸出玻璃管外，水银被冲出玻璃杯。卸压时应该慢慢退出活塞杆，使压力逐渐下降。
- (3) 为保证 CO_2 的定温压缩和定温膨胀，除了要保证流过水套的水温恒定以外，加压(或减压)过程也必须足够缓慢，以免玻璃管内的 CO_2 温度偏离管外的恒定温度。
- (4) 如果在玻璃管外或水套内壁附有小气泡妨碍观测，可以通过放、充水套中的水的办法将气泡冲掉。
- (5) 挪动试验台本体时要平移平放，以免玻璃杯内的水银倾入压力容器。
- (6) 玻璃管内 CO_2 读数不是从零开始，注意测量时读数从玻璃管顶部算起。

5. 参考文献

- 1 Vargaftic N B. Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases. 2nd Ed. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1975. 167~168
- 2 Neindre B L E, Vodar B. Experimental Thermodynamics, Vol II. London: Butterworths, 1968. 347~358
- 3 童景山. 分子聚集理论及其应用. 北京: 科学出版社, 1999. 32~36, 209~216
- 4 童景山. CO_2 气、液、固三相饱和态下 PVT 的计算. 工程热物理学报, 2001, 22(6): 668~670

附 1

表 1-1 实验记录表

实验测定温度 _____; 实验人 _____; 实验日期 ____月____日

压力/MPa	3	4	5	6	...
CO_2 气(液)柱高/mm					
比容/(m^3/kg)					

附 2

表 1-2 CO_2 饱和线上的体积数据

温度/°C	压强/MPa	液相比容 $\times 10^3/(m^3/kg)$	气相比容 $\times 10^3/(m^3/kg)$
10	4.595	1.166	7.52
15	5.193	1.223	6.32
20	5.846	1.298	5.26
25	6.559	1.417	4.17
30	7.344	1.677	2.99
30.04	7.528	2.138	2.14

附 3 CO_2 的 P - V - T 关系

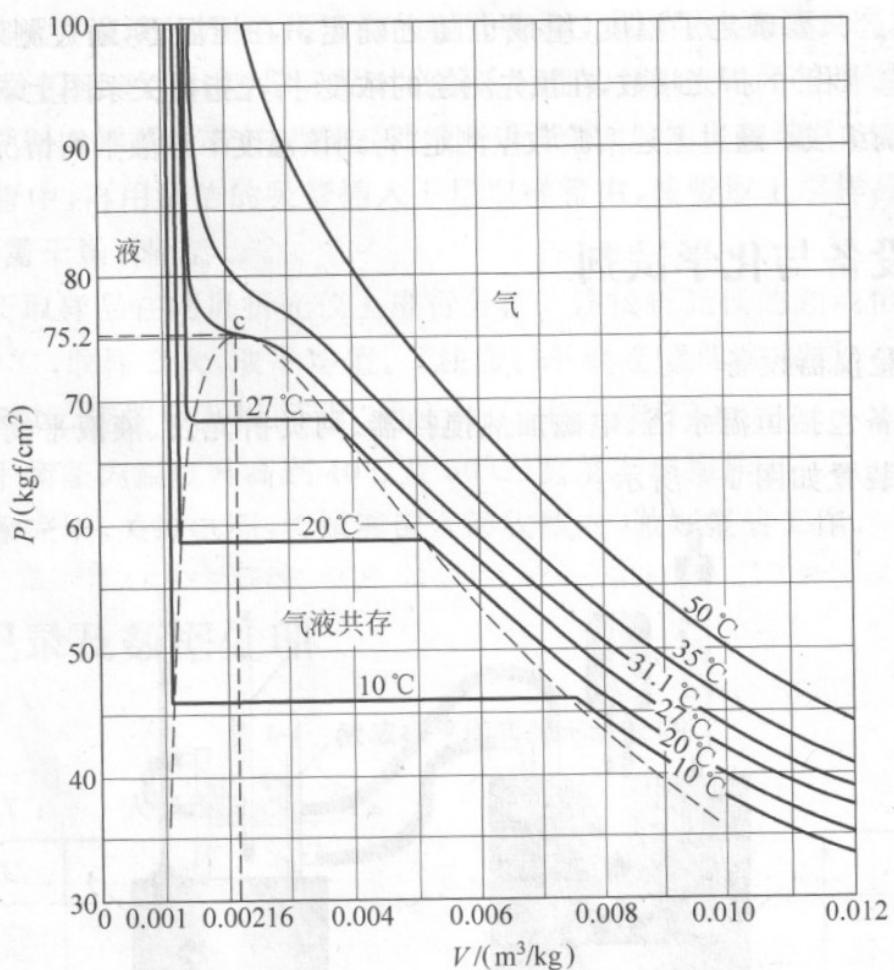


图 1-3 二氧化碳相图关系