

## 实验3 二氧化碳临界现象观测及 PVT 关系的测定

### 一. 实验目的

1. 观测  $\text{CO}_2$  临界状态现象, 增加对临界状态概念的感性认识;
2. 加深对纯流体热力学状态: 汽化、冷凝、饱和态和超临界流体等基本概念的理解;

测定  $\text{CO}_2$  的 PVT 数据, 在 PV 图上绘出  $\text{CO}_2$  等温线;

3. 掌握低温恒温浴和活塞式压力计的使用方法。

### 二. 实验原理

纯物质的临界点表示汽液二相平衡共存的最高温度 ( $T_c$ ) 和最高压力点 ( $P_c$ )。纯物质所处的温度高于  $T_c$ , 则不存在液相; 压力高于  $P_c$ , 则不存在汽相; 同时高于  $T_c$  和  $P_c$ , 则为超临界区。本实验测量  $T < T_c$ ,  $T = T_c$  和  $T > T_c$  三种温度条件下等温线。其中  $T < T_c$  等温线, 为一光滑曲线;  $T = T_c$  等温线, 在临界压力附近有一水平拐点, 并出现汽液不分现象;  $T < T_c$  等温线, 分为三段, 中间一水平段为汽液共存区。

对纯流体处于平衡态时, 其状态参数  $P$ 、 $V$  和  $T$  存在以下关系:

$$F(P, V, T) = 0 \quad \text{或} \quad V = f(P, T)$$

由相律, 纯流体, 在单相区, 自由度为 2, 当温度一定时, 体积随压力而变化; 在二相区, 自由度为 1, 温度一定时, 压力一定, 仅体积发生变化。本实验就是利用定温的方法测定  $\text{CO}_2$  的  $P$  和  $V$  之间的关系, 获得  $\text{CO}_2$  的  $P$ - $V$ - $T$  数据。

### 三. 实验装置流程和试剂

实验装置由试验台本体、压力台和恒温浴组成 (图 2-3-1)。试验台本体如图 2-3-2 所示。实验装置实物图见图 2-3-3。

实验中由压力台送来的压力油进入高压容器和玻璃杯上半部, 迫使水银进入预先装有高纯度的  $\text{CO}_2$  气体的承压玻璃管 (毛细管),  $\text{CO}_2$  被压缩, 其压力和容积通过压力台上的活塞杆的进退来调节。温度由恒温水套的水温调节, 水套的恒温水由恒温浴供给。

$\text{CO}_2$  的压力由压力台上的精密压力表读出 (注意: 绝对压力=表压+大气压), 温度由水套内精密温度计读出。比容由  $\text{CO}_2$  柱的高度除以质面比常数计算得到。

试剂: 高纯度二氧化碳。

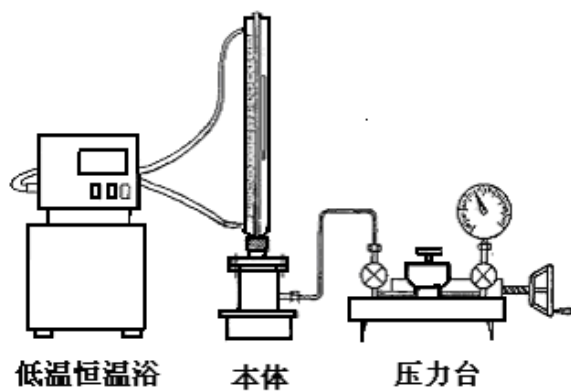


图 2-3-1 CO<sub>2</sub> PVT 关系实验装置

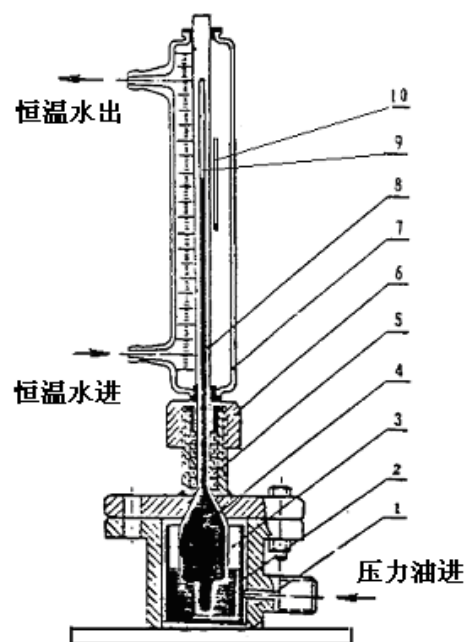


图 2-3-2 试验台本体

- 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-CO<sub>2</sub>  
10-精密温度计



图 2-3-3 CO<sub>2</sub> PVT 实验装置实物图

#### 四、实验操作步骤

1. 按图 2-3-1 装好试验设备。
2. 接通恒温浴电源，调节恒温水到所要求的实验温度（以恒温水套内精密温度计为准）。
3. 加压前的准备——抽油充油操作
  - (1) 关闭压力表下部阀门和进入本体油路的阀门，开启压力台上油杯的进油阀。
  - (2) 摇退压力台上的活塞螺杆，直至螺杆全部退出。此时压力台上油筒中抽满了油。
  - (3) 先关闭油杯的进油阀，然后开启压力表下部阀门和进入本体油路的阀门。
  - (4) 摇进活塞杆，使本体充油。直至压力表上有压力读数显示，毛细管下部出现水银为止。
  - (5) 如活塞杆已摇进到头，压力表上还无压力读数显示，毛细管下部未出现水银，则重复 (1) -- (4) 步骤。
  - (6) 再次检查油杯的进油阀是否关闭，压力表及其进入本体油路的二个阀门是否开启。温度是否达到所要求的实验温度。如条件均已调定，则可进行实验测定。

#### 4. 测定承压玻璃管(毛细管)内 CO<sub>2</sub> 的质面比常数 K 值

由于承压玻璃管(毛细管)内的 CO<sub>2</sub> 质量不便测量，承压玻璃管(毛细管)内径（截面积）不易测准。本实验用间接方法确定 CO<sub>2</sub> 的比容。假定承压玻璃管(毛细管)内径均匀一致，CO<sub>2</sub> 比容和高度成正比。具体方法如下：

(1) 由文献，纯 CO<sub>2</sub> 液体在 25℃，7.8MPa 时，比容  $V = 0.00124 \text{ m}^3/\text{kg}$ ；

(2) 实验测定本装置在 25℃，7.8MPa（表压大约为 7.7 MPa）时，CO<sub>2</sub> 柱高度为  $\Delta h_0 = h' - h_0$ 。

式中， $h_0$ —承压玻璃管(毛细管)内径顶端的刻度（酌情扣除尖部长度）， $h'$ —25℃，7.8MPa 下水银柱上端液面刻度。（注意玻璃水套上刻度的标记方法）

(3) 如  $m$ —CO<sub>2</sub> 质量， $A$ —承压玻璃管(毛细管)截面积， $h$ —测量温度压力下水银柱上端液面刻度， $K$ —质面比常数，则 25℃，7.8MPa 下比容，

$$V = \frac{\Delta h_0 \cdot A}{m} = 0.00124 \text{ m}^3 / \text{kg} \quad (2-3-1)$$

$$\text{质面比常数 } K = \frac{m}{A} = \frac{\Delta h_0}{0.00124} \quad (2-3-2)$$

又如  $\Delta h$  为测量温度压力下 CO<sub>2</sub> 柱高度，则此温度压力下 CO<sub>2</sub> 比容，

$$V = \frac{h - h_0}{m/A} = \frac{\Delta h}{K} \quad (2-3-3)$$

## 5. 测定低于临界温度下的等温线 ( $T=20^{\circ}\text{C}$ 或 $25^{\circ}\text{C}$ )

(1) 将恒温水套温度调至  $T=20^{\circ}\text{C}$  或  $25^{\circ}\text{C}$ ，并保持恒定。

(2) 逐渐增加压力，压力为  $4.0\text{MPa}$  左右（毛细管下部出现水银面）开始读取相应水银柱上端液面刻度，记录第一个数据点。读取数据前，一定要有足够的平衡时间，保证温度、压力和水银柱高度恒定。

(3) 提高压力约  $0.3\text{MPa}$ ，达到平衡时，读取相应水银柱上端液面刻度，记录第二个数据点。注意加压时，应足够缓慢的摇进活塞杆，以保证定温条件，水银柱高度应稳定在一定数值，不发生波动时，再读数。

(4) 按压力间隔  $0.3\text{MPa}$  左右，逐次提高压力，测量第三、第四.....数据点，当出现第一小滴  $\text{CO}_2$  液体时，则适当降低压力，平衡一段时间，使  $\text{CO}_2$  温度和压力恒定，以准确读出恰出现第一小液滴  $\text{CO}_2$  时的压力。

(5) 注意此阶段，压力改变后  $\text{CO}_2$  状态的变化，特别是测准出现第一小滴  $\text{CO}_2$  液体时的压力和相应水银柱高度及最后一个  $\text{CO}_2$  小汽泡刚消失时的压力和相应水银柱高度。此二点压力改变应很小，要交替进行升压和降压操作，压力应按出现第一小滴  $\text{CO}_2$  液体和最后一个  $\text{CO}_2$  小汽泡刚消失的具体条件进行调整。

(6) 当  $\text{CO}_2$  全部液化后，继续按压力间隔  $0.3\text{MPa}$  左右升压，直到压力达到  $8.0\text{MPa}$  为止（承压玻璃管最大压力应小于  $8.0\text{MPa}$ ）。

## 6. 测定临界等温线和临界参数，观察临界现象

(1) 将恒温水套温度调至  $T=31.1^{\circ}\text{C}$ ，按上述 5 的方法和步骤测出临界等温线，注意在曲线的拐点 ( $P=7.376\text{MPa}$ ) 附近，应缓慢调整压力（调压间隔可为  $0.05\text{MPa}$ ），以较准确的确定临界压力和临界比容，较准确的描绘出临界等温线上的拐点。

(2) 观察临界现象

### a. 临界乳光现象

保持临界温度不变，摇进活塞杆使压力升至  $P_c$  附近处，然后突然摇退活塞杆（注意勿使试验台本体晃动）降压，在此瞬间玻璃管内将出现圆锥型的乳白色的闪光现象，这就是临界乳光现象。这是由于  $\text{CO}_2$  分子受重力场作用沿高度分布不均和光的散射所造成的。可以反复几

次观察这个现象。

b. 整体相变现象

临界点附近时，汽化热接近于零，饱和蒸汽线与饱和液体线接近合于一点。此时汽液的相互转变不象临界温度以下时那样逐渐积累，需要一定的时间，表现为一个渐变过程；而是当压力稍有变化时，汽液是以突变的形式相互转化。

c. 汽液二相模糊不清现象

处于临界点附近的  $\text{CO}_2$  具有共同的参数 ( $P, V, T$ )，不能区别此时  $\text{CO}_2$  是汽态还是液态。如果说它是气体，那么，这气体是接近液态的气体；如果说它是液体，那么，这液体又是接近气态的液体。下面用实验证明这结论。因为此时是处于临界温度附近，如果按等温过程，使  $\text{CO}_2$  压缩或膨胀，则管内什么也看不到。现在，按绝热过程进行，先调节压力处于 7.4 MPa (临界压力) 附近，突然降压 (由于压力很快下降，毛细管内的  $\text{CO}_2$  未与外界进行充分的热交换，其温度下降)， $\text{CO}_2$  状态点不是沿等温线，而是沿绝热线降到二相区，管内  $\text{CO}_2$  出现了明显的液面。这就是说，如果这时管内  $\text{CO}_2$  是气体的话，那么，这种气体离液相区很近，是接近液态的气体；当膨胀之后，突然压缩  $\text{CO}_2$  时，这液面又立即消失了。这就告诉我们，这时  $\text{CO}_2$  液体离汽相区也很近，是接近气态的液体。这时  $\text{CO}_2$  既接近气态，又接近液态，所以只能是处于临界点附近。临界状态流体是一种汽液不分的流体。这就是临界点附近汽液二相模糊不清现象。

7. 测定高于临界温度的等温线 ( $T = 40^\circ\text{C}$ )

将恒温水套温度调至  $T=40^\circ\text{C}$ ，按上述 5 相同的方法和步骤进行。

五. 实验数据记录

实验数据记录于表 2-3-1。

表 2-3-1 不同温度下  $\text{CO}_2$  的  $P-V$  数据测定结果

室温           $^\circ\text{C}$ ，大气压          MPa，毛细管内部顶端的刻度  $h_0 =$           m，

25 $^\circ\text{C}$ ，7.8MPa 下  $\text{CO}_2$  柱高度  $\Delta h_0 =$           m，质面比常数  $K =$            $\text{kg/m}^2$

N	T =25.0 $^\circ\text{C}$	T =31.1 $^\circ\text{C}$	T =40.0 $^\circ\text{C}$
---	--------------------------	--------------------------	--------------------------

	$P_{\text{绝}}$ (MPa)	$\Delta h$ (m)	$V = \frac{\Delta h}{K}$ (m <sup>3</sup> /kg)	现象	$P_{\text{绝}}$ (MPa)	$\Delta h$ (m)	$V = \frac{\Delta h}{K}$ (m <sup>3</sup> /kg)	现象	$P_{\text{绝}}$ (MPa)	$\Delta h$ (m)	$V = \frac{\Delta h}{K}$ (m <sup>3</sup> /kg)	现象
1												
2												
3												
4												
5												
等温实验时间=      min					等温实验时间=      min					等温实验时间=      min		

## 六. 实验数据处理

1. 按 25℃, 7.8MPa 时 CO<sub>2</sub> 液柱高度  $\Delta h_0 (=h'-h_0)$  (m), 计算承压玻璃管(毛细管)内 CO<sub>2</sub> 的质面比常数 K 值。
2. 按表 2-3-1  $\Delta h$  数据计算不同压力 P 下 CO<sub>2</sub> 的体积 v, 计算结果填入表 2-3-1 空格处。。
3. 按表 2-3-1 三种温度下 CO<sub>2</sub> PVT 数据在 PV 坐标系中画出三条 PV 等温线。
4. 估计 25℃ 下 CO<sub>2</sub> 的饱和蒸汽压, 并与 Antoine 方程计算结果比较。
5. 按表 2-3-2 计算 CO<sub>2</sub> 的临界比容  $V_c$  (m<sup>3</sup>/kg), 并与由临界温度下 PV 等温线实验值比较, 也列于表 2-3-2。
6. 计算示例 (某次实验数据列于表 2-3-3)

(1) 计算 CO<sub>2</sub> 的质面比常数 K:  $\Delta h_0 = h' - h_0 = 0.06 - 0.012 = 0.048m$

$$K = \frac{\Delta h_0}{0.00124} = 38.71 kg / m^3$$

(2) 按  $V = \Delta h / K$  计算不同压力 P 下 CO<sub>2</sub> 的比容 V, 也列于表 2-3-3。

(3) 按表 2-3-3 数据绘出 25℃, 31.1℃ 和 40℃ 下等温线。(略)

(4) 由 Antoine 方程  $\lg P^s = A - B/(T + C)$  计算 25℃ 下 CO<sub>2</sub> 的饱和蒸汽压  $P^s = 6.44MPa$ ,

由 25℃ 的 PV 等温线估计  $P^s = 6.50MPa$ , 二者比较接近。

(5) CO<sub>2</sub> 的临界比容  $V_c$  实测和计算结果, 列于表 2-3-2。从表中数据可知  $V_c$  实验值与文献值符合较好, 按理想气体方程计算结果误差最大。

表 2-3-2 CO<sub>2</sub> 的临界比容  $V_c$  (m<sup>3</sup>/kg)

文献值	按 PV 等温线 实验值	按理想气体方程 $V_c = RT_c/P_c$	按 van der Waals 方程 $V_c = 3RT_c/(8P_c)$
0.00216	0.00204	0.00779	0.002923

表 2-3-3 不同温度下 CO<sub>2</sub> 的 P—V 数据测定结果

室温 26 °C，大气压 0.1018 MPa，毛细管内部顶端的刻度  $h_0 = 0.012 \text{ m}$ ，

25°C，7.8MPa 下 CO<sub>2</sub> 柱高度  $\Delta h_0 = 0.048 \text{ m}$ ，质面比常数  $K = 38.71 \text{ kg/m}^2$

N	t =25°C				t =31.1°C				t =40°C			
	P <sub>绝</sub> (MPa)	$\Delta h$ (m)	V= $\Delta h/K$ (m <sup>3</sup> /kg)	现象	P <sub>绝</sub> (MPa)	$\Delta h$ (m)	V= $\Delta h/K$ (m <sup>3</sup> /kg)	现象	P <sub>绝</sub> (MPa)	$\Delta h$ (m)	V= $\Delta h/K$ (m <sup>3</sup> /kg)	现象
1	4.41	32.4	0.00837		4.41	34.0	0.00878		4.55	34.7	0.00869	
2	4.90	27.6	0.00713		5.39	25.5	0.00659		4.90	31.6	0.00816	
3	5.39	23.5	0.00607		5.88	21.8	0.00563		5.39	27.8	0.00718	
4	5.88	19.6	0.00506		6.37	18.4	0.00475		5.88	24.2	0.00625	
5	6.37	15.7	0.00406		6.86	15.1	0.00390		6.37	21.3	0.00550	
6	6.50	14.3	0.00369	开始 液化	7.20	12.3	0.00318		6.86	18.6	0.00481	
7	6.53	5.2	0.00135	全部 液化	7.25	11.8	0.00305	接近 临界 点	7.35	16.0	0.00413	
8	6.86	5.1	0.00132		7.30	10.9	0.00282		7.40	15.7	0.00406	
9	7.35	4.9	0.00127		7.35	10.0	0.00258		7.55	14.9	0.00385	
10	7.80	4.8	0.00124		7.40	7.9	0.00204		7.70	14.2	0.00367	
11	7.84	4.8	0.00124		7.84	5.5	0.00142		7.84	13.6	0.00351	
12	8.00	4.8	0.00124		8.00	5.3	0.00137		8.00	12.7	0.00328	
等温实验时间= 50 min					等温实验时间= 40 min				等温实验时间 = 35 min			

## 七. 实验结果和讨论

### 1. 实验结果

给出实验处理主要结果，并进行说明。

### 2. 讨论

- (1) 试分析实验误差和引起误差的原因；
- (2) 指出实验操作应注意的问题。

### 3. 思考题

- (1) 质面比常数 K 值对实验结果有何影响？为什么？
- (2) 为什么测量 25°C 下等温线时，严格讲，出现第 1 个小液滴时的压力和最后一个小

汽泡将消失时的压力应相等？（试用相律分析）

## 八. 注意事项

1. 实验压力不能超过 8.0 MPa，实验温度不高于 40℃。
2. 应缓慢摇进活塞螺杆，否则来不及平衡，难以保证恒温恒压条件。
3. 一般，按压力间隔 0.3MPa 左右升压。但在将要出现液相，存在汽液二相和汽相将完全消失以及接近临界点的情况下，升压间隔要很小，升压速度要缓慢。严格讲，温度一定时，在汽液二相同时存在的情况下，压力应保持不变。
4. 准确测出 25℃，7.8MPa 时 CO<sub>2</sub> 液柱高度  $\Delta h_0$ 。准确测出 25℃ 下出现第 1 个小液滴时的压力和体积（高度）及最后一个小汽泡将消失时的压力和体积（高度）。
5. 压力表读得的数据是表压，数据处理时应按绝对压力（= 表压 + 大气压）。

## 九. 参考文献

1. Richard Stephenson, Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, 1987
2. 南京化工大学编，化工热力学实验讲义，1998
2. Neidre B Le, Vodar B, Experimental Thermodynamics vol2, London: Butter worths, 1975
4. 陈钟秀，顾飞燕，等. 化工热力学，第 2 版. 北京：化学工业出版社，2001

## 附录

### 1. CO<sub>2</sub> 的物性数据

$T_c = 304.25\text{K}$ ,  $P_c = 7.376\text{ MPa}$ ,  $V_c = 0.0942\text{ m}^3/\text{kmol}$ ,  $M = 44.01$

Antoine 方程:  $\log P^S = A - B/(T + C)$ ,

式中  $P^S$ —kPa,  $T$ —K,  $A = 7.76331$ ,  $B = 1566.08$ ,  $C = 97.87$  (273~304 K)



## 2. CO<sub>2</sub>的PV 图

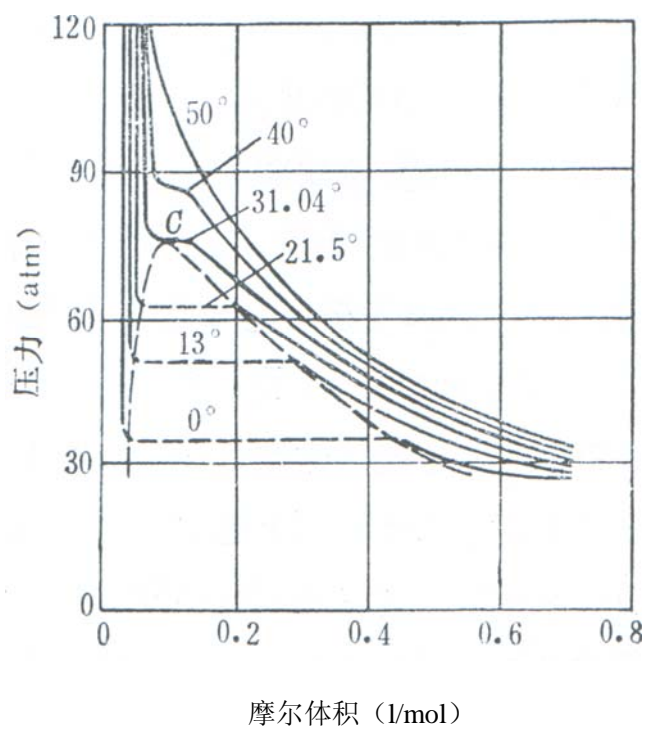


图 2-3-4 CO<sub>2</sub>的 P-V 等温线