



CO2 PVT 曲线测定实验报告

作者：非非

日期：2025/01/11

一 实验目的

- 1. 绘制 CO2 的 PVT 曲线

二 实验原理

2.1 PVT 关系

对于理想气体，其状态方程为 $PV_m = RT$ 其中，P 为压力，V_m 为摩尔体积，R 为气体常数，T 为温度。
然而，实际气体的行为会偏离理想气体定律，特别是在接近临界点时。考虑气体分子体积和分子间相互作用力的影响，1873 年范德华提出了修正方程：

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{2.1}$$

其中， a/V^2 是分子力的修正项，b 是分子体积的修正项。
CO2 的 PVT 关系可以通过实验测定得到。通过保持温度恒定，测量压力和体积之间的关系，可以绘制等温线。

2.2 临界点

临界点是气液共存曲线的终点，在此点上液相和气相的性质变得相同。临界温度是使气体无法仅通过加压而液化的最高温度。对于 CO2，临界压力 Pc 为 7.38 MPa，临界温度 Tc 为 31.1°C。

三 实验数据

原始实验数据如下：

表 3.1 CO2 PVT 实验原始数据(10°C) (1/2)

温度 (°C)	压力 (MPa)	高度 (mm)
10	2.3	0
10	2.6	43
10	2.9	81
10	3.2	117
10	3.5	142
10	3.8	167
10	4.1	188
10	4.4	208
10	4.55	227*
10	4.58	232
10	4.6	250
10	4.6	255
10	4.62	260
10	4.65	265
10	4.65	275

表 3.2 CO₂ PVT 实验原始数据(10°C) (续)

温度 (°C)	压力 (MPa)	高度 (mm)
10	4.65	270
10	4.65	275
10	4.65	280
10	4.65	285
10	4.65	290
10	4.68	295
10	4.7	300
10	4.71	305
10	4.85	316
10	4.92	320
10	5.12	325
10	5.45	330
10	6.6	335
10	8.0	337

注：带*的数据点为相变点。

四 数据处理

4.1 质面比常数 K 值计算

质面比常数由第 25 °C 下的比容定标计算:

$$k = \frac{332 \pm 1000}{0.00124} \\ = 267.741935483871 \text{ kg/m}^2$$

由此，可以求出任意温度、压力下的二氧化碳比容 $V = \Delta h / k$ 。

4.2 数据处理示例

以 10°C 的第一组数据为例:

原始数据: 温度 $T = 10^\circ\text{C}$, 压力 $P = 2.3 \text{ MPa}$, 高度 $h = 0 \text{ mm}$, 毛细管顶端刻度 $h_0 = 359 \text{ mm}$

高度差 Δh :

$$\Delta h = h_0 - h = 359 \text{ mm} - 0 \text{ mm} = 359 \text{ mm} \quad (4.1)$$

将高度差转换为米:

$$\Delta h = 359 \text{ mm} \div (1000 \text{ mm/m}) = 0.359 \text{ m} \quad (4.2)$$

计算比容 v :

$$\begin{aligned} v &= \Delta \frac{h}{k \times 1000} \\ &= \frac{0.359 \text{ m}}{29.038 \text{ kg/m}^2 \times 1000} \\ &= \frac{0.359}{29038} \\ &= 0.012363110407052827 \text{ m}^3 / \text{kg} \end{aligned} \quad (4.3)$$

四舍五入到小数点后 6 位:

$$v \approx 0.012363 \text{ m}^3 / \text{kg} \quad (4.4)$$

因此,在 10°C 和 2.3 MPa 压力下,CO₂ 的比容为 0.012363 m³/kg。

4.3 处理后的数据表格

表 4.1 CO₂ PVT 实验处理后数据 (第 1 部分)

温度 (°C)	绝对压力 (MPa)	高度 (mm)	比容 (m ³ /kg)	标记
10	3.3133	0	0.0165	false
10	3.6132	43	0.0145	false
10	3.9132	81	0.0128	false
10	4.2133	117	0.0111	false
10	4.5133	142	0.01	false
10	4.8133	167	0.0088	false
10	5.1132	188	0.0079	false
10	5.4133	208	0.0069	false
10	5.5633	227	0.0061	true
10	5.5933	232	0.0058	false
10	5.6132	250	0.005	false
10	5.6132	255	0.0048	false
10	5.6333	260	0.0045	false
10	5.6633	265	0.0043	false
10	5.6633	275	0.0039	false
10	5.6633	270	0.0041	false
10	5.6633	275	0.0039	false
10	5.6633	280	0.0036	false
10	5.6633	285	0.0034	false
10	5.6633	290	0.0032	false
10	5.6932	295	0.0029	false
10	5.7133	300	0.0027	false
10	5.7233	305	0.0025	false
10	5.8632	316	0.002	false
10	5.9333	320	0.0018	false
10	6.1333	325	0.0016	false
10	6.4633	330	0.0013	false
10	7.6132	335	0.0011	false
10	9.0132	337	0.001	false
15	3.4233	0	0.0165	false
15	3.7133	41	0.0146	false
15	4.0133	79	0.0129	false
15	4.3133	112	0.0113	false
15	4.6132	139	0.0101	false
15	4.9132	163	0.009	false

表 4.2 CO₂ PVT 实验处理后数据 (第 2 部分)

温度 (°C)	绝对压力 (MPa)	高度 (mm)	比容 (m ³ /kg)	标记
15	5.2133	185	0.008	false
15	5.5133	204	0.0071	false
15	5.8133	222	0.0063	false
15	6.1132	241	0.0054	false
15	6.1233	245	0.0052	true
15	6.1333	250	0.005	false
15	6.1333	255	0.0048	false
15	6.1433	260	0.0045	false
15	6.1532	265	0.0043	false
15	6.1333	270	0.0041	false
15	6.1532	275	0.0039	false
15	6.1932	280	0.0036	false
15	6.2133	285	0.0034	false
15	6.2332	290	0.0032	false
15	6.2633	295	0.0029	false
15	6.3133	300	0.0027	false
15	6.3632	305	0.0025	false
15	6.4133	310	0.0023	false
15	6.4733	315	0.002	false
15	6.5533	320	0.0018	false
15	6.7133	325	0.0016	false
15	6.9933	330	0.0013	false
15	7.9133	335	0.0011	false
15	9.0132	336	0.0011	false
20	3.4333	0	0.0165	false
20	3.7133	34	0.0149	false
20	4.0133	74	0.0131	false
20	4.3133	105	0.0117	false
20	4.6132	132	0.0104	false
20	4.9132	156	0.0093	false
20	5.2133	177	0.0084	false
20	5.5133	196	0.0075	false
20	5.8133	213	0.0067	false
20	6.1132	228	0.006	false
20	6.4133	242	0.0054	false

续下页

表 4.3 CO₂ PVT 实验处理后数据 (第 3 部分)

温度 (°C)	绝对压力 (MPa)	高度 (mm)	比容 (m ³ /kg)	标记
20	6.7133	261	0.0045	true
20	6.7233	265	0.0043	false
20	6.7332	271	0.004	false
20	6.7433	275	0.0039	false
20	6.7533	280	0.0036	false
20	6.7933	285	0.0034	false
20	6.8033	290	0.0032	false
20	6.8232	295	0.0029	false
20	6.8333	300	0.0027	false
20	6.8933	305	0.0025	false
20	6.9432	310	0.0023	false
20	7.0232	315	0.002	false
20	7.1233	320	0.0018	false
20	7.2933	325	0.0016	false
20	7.5133	330	0.0013	false
20	9.0132	335	0.0011	false
25	3.5332	0	0.0165	false
25	3.8133	38	0.0147	false
25	4.1132	74	0.0131	false
25	4.4132	105	0.0117	false
25	4.7133	131	0.0105	false
25	5.0133	153	0.0095	false
25	5.3133	175	0.0085	false
25	5.6132	192	0.0077	false
25	5.9133	207	0.007	false
25	6.2133	222	0.0063	false
25	6.5133	237	0.0056	false
25	6.8133	249	0.0051	false
25	7.1132	261	0.0045	false
25	7.4133	278	0.0037	true
25	7.4333	285	0.0034	false
25	7.4933	294	0.003	false
25	7.5133	297	0.0028	false
25	7.5433	304	0.0025	false
25	7.6233	310	0.0023	false

续下页

表 4.4 CO2 PVT 实验处理后数据 (第 4 部分)

温度 (°C)	绝对压力 (MPa)	高度 (mm)	比容 (m³/kg)	标记
25	7.7332	315	0.002	false
25	7.8632	320	0.0018	false
25	8.0132	325	0.0016	false
25	8.3733	330	0.0013	false
25	8.8133	332	0.0012	false
25	9.0132	333	0.0012	false
31.1	3.6132	0	0.0165	false
31.1	3.9132	40	0.0147	false
31.1	4.2133	74	0.0131	false
31.1	4.5133	103	0.0118	false
31.1	4.8133	127	0.0107	false
31.1	5.1132	150	0.0096	false
31.1	5.4133	170	0.0087	false
31.1	5.7133	187	0.0079	false
31.1	6.0133	202	0.0072	false
31.1	6.3133	212	0.0068	false
31.1	6.6132	229	0.006	false
31.1	6.9133	240	0.0055	false
31.1	7.2133	252	0.0049	false
31.1	7.5133	263	0.0044	false
31.1	7.8133	273	0.0039	false
31.1	8.1132	286	0.0034	false
31.1	8.4132	302	0.0026	true
31.1	8.4432	310	0.0023	false
31.1	8.5332	315	0.002	false
31.1	8.6632	320	0.0018	false
31.1	8.8432	325	0.0016	false
31.1	9.0132	327	0.0015	false
35	3.6932	0	0.0165	false
35	4.0133	40	0.0147	false
35	4.3133	80	0.0128	false
35	4.6132	108	0.0115	false
35	4.9132	130	0.0105	false
35	5.2133	153	0.0095	false
35	5.5133	172	0.0086	false

续下页

表 4.5 CO2 PVT 实验处理后数据 (第 5 部分)

温度 (°C)	绝对压力 (MPa)	高度 (mm)	比容 (m³/kg)	标记
35	5.8133	188	0.0079	false
35	6.1132	202	0.0072	false
35	6.4133	215	0.0066	false
35	6.7133	228	0.006	false
35	7.0133	239	0.0055	false
35	7.3133	249	0.0051	false
35	7.6132	259	0.0046	false
35	7.9133	270	0.0041	false
35	8.2133	279	0.0037	false
35	8.5132	288	0.0033	false
35	8.8133	299	0.0028	false
35	9.0132	307	0.0024	false
40	3.7332	0	0.0165	false
40	4.0133	38	0.0147	false
40	4.3133	72	0.0132	false
40	4.6132	99	0.0119	false
40	4.9132	121	0.0109	false
40	5.2133	144	0.0099	false
40	5.5133	162	0.009	false
40	5.8133	179	0.0083	false
40	6.1132	194	0.0076	false
40	6.4133	207	0.007	false
40	6.7133	221	0.0063	false
40	7.0133	231	0.0059	false
40	7.3133	242	0.0054	false
40	7.6132	251	0.005	false
40	7.9133	260	0.0045	false
40	8.2133	268	0.0042	false
40	8.5132	277	0.0038	false
40	8.8133	284	0.0034	false
40	9.0132	289	0.0032	false
50	3.8332	0	0.0165	false
50	4.1132	33	0.015	false
50	4.4132	61	0.0137	false
50	4.7133	93	0.0122	false

续下页

表 4.6 CO₂ PVT 实验处理后数据 (第 6 部分)

温度 (°C)	绝对压力 (MPa)	高度 (mm)	比容 (m ³ /kg)	标记
50	5.0133	116	0.0112	false
50	5.3133	138	0.0101	false
50	5.6132	156	0.0093	false
50	5.9133	173	0.0085	false
50	6.2133	188	0.0079	false
50	6.5133	200	0.0073	false
50	6.8133	213	0.0067	false
50	7.1132	223	0.0062	false
50	7.4133	233	0.0058	false
50	7.7133	241	0.0054	false
50	8.0132	250	0.005	false
50	8.3133	258	0.0046	false
50	8.6132	264	0.0044	false
50	8.9132	270	0.0041	false
50	9.0132	273	0.0039	false
60	4.0133	0	0.0165	false
60	4.3133	41	0.0146	false
60	4.6132	70	0.0133	false
60	4.9132	92	0.0123	false
60	5.2133	118	0.0111	false
60	5.5133	139	0.0101	false
60	5.8133	149	0.0096	false
60	6.1132	169	0.0087	false
60	6.4133	183	0.0081	false
60	6.7133	191	0.0077	false
60	7.0133	207	0.007	false
60	7.3133	212	0.0068	false
60	7.6132	221	0.0063	false
60	7.9133	234	0.0057	false
60	8.2133	242	0.0054	false
60	8.5132	249	0.0051	false
60	8.8133	255	0.0048	false
60	9.0132	259	0.0046	false
70	4.1132	0	0.0165	false
70	4.4132	37	0.0148	false

续下页

表 4.7 CO₂ PVT 实验处理后数据 (第 7 部分)

温度 (°C)	绝对压力 (MPa)	高度 (mm)	比容 (m ³ /kg)	标记
70	4.7133	60	0.0137	false
70	5.0133	91	0.0123	false
70	5.3133	108	0.0115	false
70	5.6132	127	0.0107	false
70	5.9133	148	0.0097	false
70	6.2133	163	0.009	false
70	6.5133	176	0.0084	false
70	6.8133	188	0.0079	false
70	7.1132	200	0.0073	false
70	7.4133	209	0.0069	false
70	7.7133	218	0.0065	false
70	8.0132	227	0.0061	false
70	8.3133	234	0.0057	false
70	8.6132	241	0.0054	false
70	8.9132	247	0.0051	false
70	9.0132	249	0.0051	false

注：比容数据已经四舍五入到小数点后六位。

4.4 PV 曲线绘制

使用计算得到的比容数据和测量的压力数据绘制 PV 曲线：

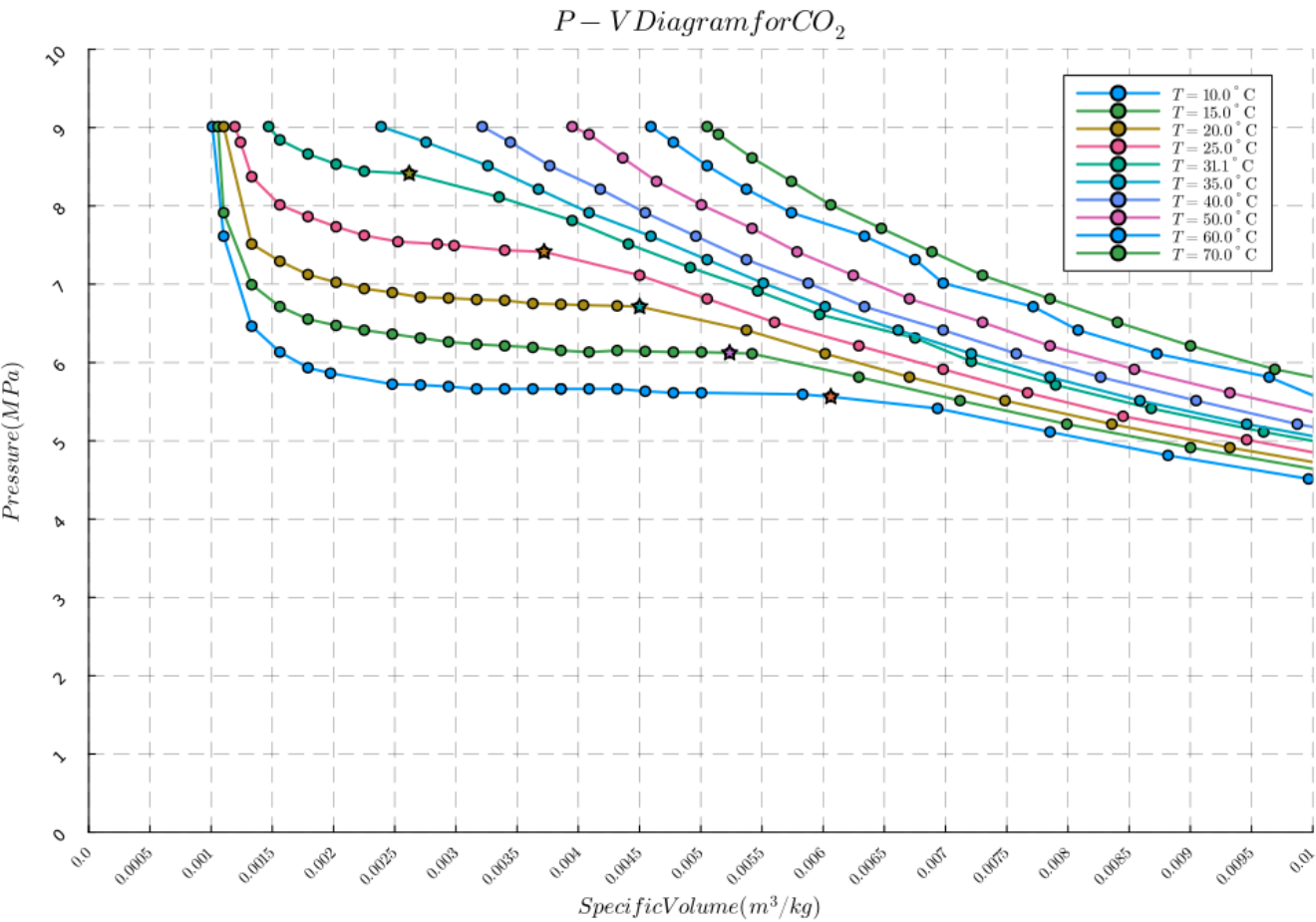


图 4.1 CO2 的 PV 曲线

这个图表展示了在不同温度下 CO2 的压力-比容关系。从图中可以清楚地看到气液两相区的存在，以及压力随比容变化的趋势。

五 结果讨论

- 1. PV 曲线特征：
 - 在 10°C 和 20°C 时，PV 曲线呈现明显的气液两相区，这与理论预期一致。
 - 31.1°C（临界温度）附近的曲线显示了临界点的特征，即气液两相区几乎消失。
 - 50°C 的曲线表现为典型的超临界流体行为，不存在明显的相变过程。
- 2. 相变过程：
 - 在低温（10°C 和 20°C）下，观察到明显的等压相变过程，压力在相变过程中保持基本恒定。
 - 相变压力随温度升高而增加，这符合相平衡理论。
- 3. 临界点附近行为：
 - 31.1°C 的曲线显示了接近临界点时 CO2 的特殊行为，气液两相区变得不明显。
 - 这一观察结果验证了 CO2 的临界温度确实接近 31.1°C。
- 4. 超临界状态：
 - 50°C 的曲线展示了 CO2 在超临界状态下的行为，压力随比容减小而连续增加，没有明显的相变。
 - 这一结果对于理解 CO2 在超临界条件下的应用（如超临界萃取）具有重要意义。
- 5. 与理想气体的偏差：
 - 所有温度下的曲线都显示出与理想气体行为的明显偏差，特别是在高压区域。

- 这种偏差证实了范德华方程对实际气体行为的修正是必要的。

6. 实验精度：

- 曲线的平滑性和连续性表明实验数据的质量较高。
- 然而，在某些区域（特别是相变点附近）可能存在一些测量误差或波动。

7. 应用价值：

- 这些 PV 曲线为 CO₂ 在不同温度和压力下的行为提供了直观的理解。
- 结果对于 CO₂ 在工业应用中的使用（如制冷、超临界萃取、增强油气采收等）具有重要的指导意义。

8. 进一步研究方向：

- 建议进行更多温度点的测量，特别是在临界温度附近，以更精确地描述临界行为。
- 可以考虑扩大压力范围，以探索 CO₂ 在更极端条件下的行为。

总的来说，本实验成功地展示了 CO₂ 在不同温度和压力下的 PVT 关系，结果与理论预期基本吻合。实验数据为理解 CO₂ 的热力学行为提供了宝贵的实验依据，对于相关的理论研究和实际应用都具有重要价值。

六 误差分析

6.1 可能的误差来源

1. 温度控制和测量误差 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$)
2. 压力测量误差 ($\pm 0.01\text{ MPa}$)
3. 高度（体积）测量误差 ($\pm 0.5\text{ mm}$)
4. CO₂ 样品的纯度影响
5. 系统密封性的影响

6.2 改进建议

1. 使用更精确的温度控制和测量设备
2. 采用高精度压力传感器
3. 改进高度测量方法，如使用更精密的位移传感器
4. 使用更高纯度的 CO₂ 样品
5. 定期检查并改进系统密封性
6. 增加更多温度点的测量，特别是接近临界温度的区域

A 附录

```
1  ```julia
2  using CSV
3  using DataFrames
4  using Plots
5  using LaTeXStrings
6  using Statistics
7  using Measures
8
9  # 读取数据，跳过第一行（列名）
10 data = CSV.read("experiment2_data.csv", DataFrame, header=["T", "P", "h"], skipto=2)
11
12 # 删除空行和非数值行
13 data = data[completecases(data), :]
14 data = data[.!occursin("组数据", data.T), :]
15
16 # 将列转换为适当的数据类型
17 data.T = parse.(Float64, data.T)
18 data.P_str = string.(data.P) # 保留原始的字符串格式数据，用于标记星号
19 data.h_str = string.(data.h) # 保留原始的字符串格式数据，用于标记星号
20
21 # 添加新列来标记带星号的数据点
22 data.is_starred = occursin("?", data.P_str) .| occursin("?", data.h_str)
23
24 # 移除星号后的数字数据
25 data.P = parse.(Float64, replace.(data.P_str, "?" => ""))
26 data.h = parse.(Float64, replace.(data.h_str, "?" => ""))
27
28 # 常量
29 k = (332 / 1000) / 0.00124 # 质面比常数（单位：kg/m²）
30 h0 = 359 # 毛细管顶端刻度（单位：mm）
31
32 # 处理数据的函数
33 function process_data(group)
34     df = DataFrame(
35         T=Float64[],
36         P=Float64[],
37         h=Float64[],
38         V=Float64[],
39         is_starred=Bool[]
40     )
41
42     for row in eachrow(group)
43         T = row.T
44         P = row.P
45         h = row.h
46         V = (h0 - h) / (k * 1000) # 计算比容（m³/kg）
47         is_starred = row.is_starred
48
49         push!(df, (T, P, h, V, is_starred))
50     end
51
52     return df
53 end
```

```

54
55 # 分组处理数据
56 groups = groupby(data, :T)
57 processed_data = [process_data(group) for group in groups]
58
59 # 绘制 P-V 图
60 plot(size=(1000, 700), legend=:topright, grid=true, gridstyle=:dash, gridalpha=0.5,
61       bottom_margin=10mm, left_margin=10mm);
62 for df in processed_data
63     plot!(df.V, df.P, label=L"T = %$(df.T[1])^\mathrm{C}", marker=:circle, markersize=4, linewidth=2)
64     # 用不同的标记显示带星号的点
65     starred_points = df[df.is_starred, :]
66     scatter!(starred_points.V, starred_points.P, label="", marker=:star, markersize=6)
67 end
68 xlabel!(L"Specific Volume (m^3/kg)");
69 ylabel!(L"Pressure (MPa)");
70 title!(L"P-V Diagram for CO_2");
71
72 # 调整 x 轴
73 xlims!(0, 0.0015);
74 x_ticks = 0:0.0001:0.0015
75 x_labels = [L"%$(round(x, digits=4))" for x in x_ticks]
76 xticks!(x_ticks, x_labels, rotation=45, tickfont=font(8));
77
78 # 调整 y 轴
79 ylims!(0, 10);
80 yticks!(0:1:10)
81
82 # 保存图像
83 savefig("./experiment2_res/P-V.png")
84
85 # 输出处理后的数据
86 for (i, df) in enumerate(processed_data)
87     CSV.write("./experiment2_res/processed_data_group_$i.csv", df)
88 end
89 ``

```