

“两性一度”背景下化工热力学实验教学进阶式探索与实践

黎小辉^{1,*}, 张泽¹, 崔静怡¹, 殷娟娟²

¹ 西安石油大学化学化工学院, 西安 710065

² 西安石油大学计算机学院, 西安 710065

摘要: 在化工热力学实验教学中, 通过设置进阶训练思考题, 激励学生进行探索与实践。以第二维里系数的测定实验为例, 倡导学生独立思考与构建高阶维里系数的方法, 引导其分析比较国内外学者处理问题的策略与方法, 而后辅导其通过双向检验验证所做实验数据的准确性、验证所构建方法的合理性、分析所得结果的有效性, 最后指导学生理清数据处理方法的发展脉络, 对其所构建的方法进行准确定位与评价。本教学实践通过强化实验教学项目的设计性与综合性, 探索提升实验类课程高阶性的途径, 践行“两性一度”的要求。

关键词: 两性一度; 化工热力学; 实验教学; 进阶教学; 教学实践

中图分类号: TQ 016.1; G64; O6

Advanced Exploration and Practice of Teaching in the Experimental Course of Chemical Engineering Thermodynamics under the “High Order, Innovative, and Challenging” Framework

Xiaohui Li^{1,*}, Ze Zhang¹, Jingyi Cui¹, Juanjuan Yin²

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China.

² School of Computer Science, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China.

Abstract: In the experimental instruction of chemical engineering thermodynamics, we encouraged students to carry out exploratory and practical learning through advanced, thought-provoking exercises. Taking the measurement of the second Virial coefficient of CO₂ as an example, we advocated students to think and devise the methods for calculating higher-order Virial coefficients independently, guiding them to analyze and compare problem-solving strategies and methods used by scholars both domestically and internationally. Students are then coached to conduct bidirectional tests to validate the accuracy of their experimental data, the rationality of their constructed methods, as well as the effectiveness of their results. Furthermore, they are led to trace the evolution of data processing methodologies related to Virial coefficient experiments, enabling them to precisely identify and critically assess their own methodologies. By enhancing the design and integrative aspects of our experimental teaching projects, we explore ways to elevate the sophistication of experimental courses, thereby meeting and actualizing the “High Order, Innovative, and Challenging” standards.

Key Words: High order, innovative, and challenging; Chemical engineering thermodynamics; Experimental teaching; Advanced teaching; Teaching practice

收稿: 2023-11-07; 录用: 2023-12-11; 网络发表: 2023-12-18

*通讯作者, Email: lixiaohui@xsyu.edu.cn

基金资助: 西安石油大学2023年本科教育教学改革研究项目(JGQN202309); 西安石油大学2022年本科虚拟仿真实验教学(实习实训)立项建设项目(12); 西安石油大学2022年校级本科一流课程(39)、课程思政示范课程立项项目(9)

化工热力学课程是化工本科专业基础必修课之一，在化工学科课程体系中占重要地位。实验教学是课程教学的重要环节，有助于从实践操作层面强化学生对热力学理论的理解，提升学生的科学素养与工程意识。成果导向教育(OBE)理念强调以学生为中心，产出为导向；教学过程以学生为主体，教师为主导，达成课程目标，支撑毕业要求，实现培养目标^[1,2]。为此，实验教学环节应增加综合性与设计性实验比重并强化教学设计，可由学生自主设计实验方案，团结协作实施实验，对实验数据进行高效处理，并对实验结果进行分析进而得出有效结论，从而锻炼学生发现、分析与解决复杂工程问题的能力^[1,3]。

“新工科”要求对传统实验教学进行创新性改革，以顺应时代发展要求，促使学生形成主动学习、独立思考的习惯，逐步培养学生的科学素养和创新能力，切实提高本科教学质量^[4]。2019年10月，教育部印发了《关于深化本科教育教学改革全面提高人才培养质量的意见》，推动“学生忙起来、教师强起来、管理严起来、效果实起来”。要让学生忙起来，则应从强化课程的高阶性、创新性、挑战度入手，即“两性一度”，提高学生自主学习时间比例，引导学生多读书、深思考、善提问、勤实践。

为此，我们重新规划实验课程教学大纲，强化化工热力学实验课程的综合性与设计性，加深难度，拓宽度，引导学生进阶挑战。例如，二元汽液相平衡实验中，引导学生思考化工热力学与物理化学课程中汽液相平衡实验的区别与联系，并进阶探索三元及多元物系汽液相平衡数据的测定，同时，进行虚拟仿真，并借助流程模拟软件进行复杂体系汽液相平衡数据的处理。再如，第二维里系数测定实验中，我们将实验任务扩展至同一气体在不同温度条件下、不同气体在同一温度条件下，以及混合气体的第二维里系数测定(拓宽度)，还深入至第三及高阶维里系数的测定(挖掘深度)。

本文以维里系数测定实验为例，介绍西安石油大学在践行“两性一度”要求的探索过程与实践经验，以化工热力学课程建设为抓手，助力我校化学工程与工艺国家级一流专业建设。

1 第二维里系数测定实验原理及数据处理

第二维里系数测定是我校化工专业基础实验教学大纲中的教学项目之一，为配合化工热力学课程中流体 p - V - T 关系及状态方程这一章的理论教学而设立。实验基本原理及数据处理方法见于诸多文献中，但均来源于Burnett提出的膨胀法实验方案及其数据处理方法^[5,6]，该方法通过一定的数学策略规避了需测定设备体积的弊端，可见合理的实验数据处理方法对于消除实验环节可能引入的人为或系统误差，保证实验数据质量至关重要。学生开展第二维里系数实验与数据处理过程及结果见前发论文^[6]。

第二维里系数测定实验的教学目的与基本要求达到后，继续设置开放性问题，启发学生思考如何得到第三、四维里系数。其他学者或已建立基于膨胀法的高阶维里系数实验及数据处理方法，但为了培养学生独立思考与分析解决问题的能力，我们建议其暂不参阅文献，免受定势思维影响，鼓励学生尝试独立提出创新性方法，再查阅文献对比分析，方知己知彼、学习借鉴并查漏补缺。

2 高阶维里系数测定实验原理及数据处理方法研究

经过思考，学生基于教材及实验讲义中基于Burnett等温膨胀法的第二维里系数的获取方式^[5]，仅对数据处理方法作出调整即得第三维里系数，构建方法如下：

压力型维里方程表达式为：

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (1)$$

式(1)的三段截断式为：

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 \quad (2)$$

第 n 次($n \geq 1$)膨胀前后压力分别为 p_n 、 p_{n+1} ，膨胀前后物质守恒，则有：

$$p_n V_1 = Z_n RT \quad (3)$$

$$p_{n+1}(V_1 + V_2) = Z_{n+1} RT \quad (4)$$

(3) (4)两式相除可得:

$$\frac{p_n V_1}{p_{n+1}(V_1 + V_2)} = \frac{Z_n}{Z_{n+1}} \quad (5)$$

令 $(V_1 + V_2)/V_1 = N$, N 为设备常数, 则式(5)变为:

$$\frac{p_n}{p_{n+1} N} = \frac{Z_n}{Z_{n+1}} \quad (6)$$

根据式(2)有:

$$Z_n = 1 + B' p_n + C' p_n^2 \quad (7)$$

$$Z_{n+1} = 1 + B' p_{n+1} + C' p_{n+1}^2 \quad (8)$$

将式(7) (8)代入式(6)式可得:

$$\frac{p_n}{p_{n+1} N} = \frac{1 + B' p_n + C' p_n^2}{1 + B' p_{n+1} + C' p_{n+1}^2} \quad (9)$$

将式(9)调整转换形式可得:

$$\frac{p_n}{p_{n+1}} = B'(N-1)p_n + C'(Np_n - p_{n+1})p_n + N \quad (10)$$

同理可得求解第四维里系数的工作方程, 见式(11):

$$\frac{p_n}{p_{n+1}} = B'(N-1)p_n + C'(Np_n - p_{n+1})p_n + D'(Np_n^2 - p_{n+1}^2)p_n + N \quad (11)$$

与式(10)相比, 式(11)的非线性程度增强, 采用非线性参数拟合方法可同时估算第二-四维里系数。因此, 第 i ($i \geq 2$)压力型维里系数 B_i ($B_2 = B'$ 、 $B_3 = C'$ 、 $B_4 = D' \dots$)的求取通式可表达为:

$$\frac{p_n}{p_{n+1}} = \sum_{i=2}^m B_i (Np_n^{i-2} - p_{n+1}^{i-2}) p_n + N \quad (12)$$

上述过程由学生根据第二维里系数的数据处理方法且未参考文献而独立推导完成。利用式(12)求解维里系数需借助计算机进行数值计算。计算机在化工计算中的功能已逐步从辅助计算工具进化为工艺计算的重要手段和主要工具^[7]。根据《工程教育认证通用标准解读及使用指南(2022版)》, 毕业要求十二条中的第五条为研究、使用现代工具: 要求能够针对复杂工程问题, 开发、选择与使用恰当的技术、资源、现代工程工具和信息技术工具, 包括对复杂工程问题的预测与模拟, 并能够理解其局限性^[8]。此时, 可锻炼学生应用计算机求解化工问题的能力, 对毕业要求第五条具有支撑作用。

学生基于非线性最小二乘法并借助Matlab编程, 计算结果列于表1中。表1中也列出了部分文献中CO₂气体的维里系数测定值, 目前对高阶维里系数的研究文献相对较少。以压缩因子 Z 值作为衡量标准, 总体来讲, 表1中不同工作所得维里系数相互匹配而计算出的 Z 值均在0.99左右, 差别在0.5%以内, 在低压情形下可满足工程要求。细致比较可知本文同时拟合得到的第二-四维里系数所计算的 Z 值略微偏大, 可能是因为式(11)中参数之间具有较强的耦合效应, 从而导致其非线性更强, 而这与所构建的工作方程的形式密切相关。此外, 还与实验装置的精密程度有关, 由于本科实验仪器非精密科研用仪器, 且此进阶训练过程中并未涉及对仪器的改造与改进, 故实验数据精度相对有限, 但对本科生的培养来讲, 教学要求与目标已经达到。

表1即为“以己之矛刺己之盾”, 并未验证与评价本文所构建的数据处理方法的合理性及适用度, 故利用式(11)对已报道文献中的膨胀法实验原始数据进行处理, 即“以己之矛刺人之盾”, 结果如表2所示, 可知利用本文构建的式(11)处理不同文献数据所得维里系数相互匹配而计算出的 Z 值, 与其报道值差别不大, 表明本文构建的数据处理方式具有合理性, 且对CO₂之外的气体也具有适用性。

表1 采用本文方法处理膨胀法实验数据的结果(CO₂)

项目	<i>N</i>	<i>B</i> '/MPa ⁻¹	<i>C</i> '/MPa ⁻²	<i>D</i> '/MPa ⁻³	<i>Z</i>	实验温度/K
本文	1.4638	-6.200×10 ⁻²	6.000×10 ⁻³	-	0.9939	290.15
	1.4576	-2.070×10 ⁻²	-1.620×10 ⁻²	4.500×10 ⁻³	0.9978	
文献[9]	1.4949	-5.785×10 ⁻²	7.921×10 ⁻⁴	-	0.9942	283.15
文献[9]	1.4949	-4.717×10 ⁻²	7.666×10 ⁻⁴	-	0.9953	303.15
文献[10]	≈ 50	-5.680×10 ⁻²	1.039×10 ⁻³	-	0.9943	293.15
文献[11]	-	-5.001×10 ⁻²	8.210×10 ⁻⁴	-	0.9950	298.15
文献[12]	1.4671	-4.748×10 ⁻²	-1.564×10 ⁻³	-2.970×10 ⁻⁵	0.9952	303.15
文献[13]	-	-7.780×10 ⁻²	2.534×10 ⁻³	-	0.9922	303.15
文献[14]	-	-4.986×10 ⁻²	7.323×10 ⁻⁴	-	0.9950	298.15
	-	-5.006×10 ⁻²	9.764×10 ⁻⁴	-	0.9950	298.15

Z值计算时, 压力取0.1 MPa

表2 本文构建的数据处理方法对文献实验数据的验证结果

数据来源	气体类型	<i>N</i>	<i>B</i> '/MPa ⁻¹	<i>C</i> '/MPa ⁻²	<i>D</i> '/MPa ⁻³	<i>Z</i>	实验温度/K
本文方法处理本文数据	CO ₂	1.4638	-6.20×10 ⁻²	6.00×10 ⁻³	-	0.9939	290.15
		1.4576	-2.07×10 ⁻²	-1.62×10 ⁻²	4.50×10 ⁻³	0.9978	
文献[12]	CO ₂	1.4671	-4.75×10 ⁻²	-1.56×10 ⁻³	-2.97×10 ⁻⁵	0.9952	303.15
本文方法处理文献[12]数据	CO ₂	1.4670	-5.68×10 ⁻²	2.00×10 ⁻³	-6.14×10 ⁻⁵	0.9943	303.15
文献[12]	He	1.4671	9.39×10 ⁻³	4.75×10 ⁻⁴	-5.44×10 ⁻⁷	1.0009	303.15
本文方法处理文献[12]数据	He	1.4671	4.80×10 ⁻³	-1.96×10 ⁻⁶	-3.15×10 ⁻⁷	1.0005	303.15
文献[12]	N ₂	1.4671	1.88×10 ⁻²	-1.68×10 ⁻⁴	-2.40×10 ⁻⁵	1.0020	303.15
本文方法处理文献[12]数据	N ₂	1.4670	-1.66×10 ⁻⁴	2.43×10 ⁻⁶	-4.52×10 ⁻¹⁰	1.0000	303.15
文献[15]	CO ₂	-	-4.90×10 ⁻²	-	-	0.9951	303.15
本文方法处理文献[15]数据	CO ₂	1.4796	-1.09×10 ⁻¹	1.52×10 ⁻²	-1.70×10 ⁻³	0.9892	303.15
文献[16]	HFC-134a	-	-1.54×10 ⁻¹	4.71×10 ⁻³	-	0.9847	320.15
		-	-1.38×10 ⁻¹	4.57×10 ⁻³	-	0.9863	330.15
		-	-1.23×10 ⁻¹	3.98×10 ⁻³	-	0.9877	340.15
本文方法处理文献[16]数据		1.5117	-2.64×10 ⁻¹	1.26×10 ⁻¹	-7.73×10 ⁻²	0.9748	320.15
		1.5075	-1.76×10 ⁻¹	2.52×10 ⁻²	-2.04×10 ⁻²	0.9826	330.15
		1.5077	-1.61×10 ⁻¹	2.40×10 ⁻²	-1.55×10 ⁻²	0.9841	340.15
文献[17]	HFC-236fa	-	-1.38×10 ⁻¹	5.21×10 ⁻³	-	0.9863	373.15
		-	-1.25×10 ⁻¹	4.82×10 ⁻³	-	0.9875	383.15
本文方法处理文献[17]数据		1.3327	-2.06×10 ⁻¹	5.54×10 ⁻²	-2.90×10 ⁻²	0.9799	373.15
		1.3796	-2.10×10 ⁻¹	6.65×10 ⁻²	-2.64×10 ⁻²	0.9796	383.15

Z值计算时, 压力取0.1 MPa

3 国内文献关于Burnett法测定高阶维里系数的方法分析

在初步独立解决完第三、四维里系数的确定问题之后, 我们指导学生查阅与了解国内文献已有基于Burnett膨胀法对实验装置及方法的改进工作。1985年, 华东化工学院谭顺德^[18]测定了CO₂的第二维里系数, 实验数据处理方法与本文第一部分相同, 未涉及第三及高阶维里系数。1988年, 南京

化工学院江绍毅等^[10]对法国D&H公司的81型压缩因子计进行改造后,操作简单,恒温后仅需一次膨胀,且无需将膨胀室抽真空,测量精度较高,数据处理过程简单,但需一套已知准确压缩因子的数据参与校正。此后1996与1999年,江苏石油化工学院黄荣荣^[11,19]研究了CO₂及其混合气体的第二、三维里系数,结合文献中提及Silberberg法的基本原则^[20],学生研读之后重新组织了逻辑,补齐了公式推导的重要过程:

实验装置如文献[6]所示。 V_1 、 V_2 分别表示压力容器1、2的容积($V_1 > V_2$)。打开膨胀阀反复使气体由容器1向2膨胀,平衡后记录一条等温线上的一系列压力值 p_1 、 p_2 ... p_n 、 p_{n+1} 。 p_n 、 p_{n+1} 分别表示第 n 次膨胀前后的压力。定义:

$$N_n(T, p) = \frac{(V_1 + V_2)_{n+1}}{(V_1)_n} \quad (n \geq 1) \quad (13)$$

$N_n(T, p)$ 为设备常数,理论上是温度和压力的函数,但由于膨胀后 N_n 变化微小,故一般文献均将其视为常数 N 。为了精确,数据处理时并未将 N_n 简单处理成常数。应用弹性力学可推导出容积常数与压力的关系:

$$N_n(p_n, p_{n+1}) = N^0 \frac{1 + ap_{n+1}}{1 + ap_n} \quad (n \geq 1) \quad (14)$$

式(13)中 a 为体膨胀系数, N^0 为容积常数。 N^0 定义为 $p \rightarrow 0$ 时膨胀前后的体积比。当气体压力趋近于零时,其压缩因子趋近于1,则有:

$$N^0 = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(V_1 + V_2)_{n+1}}{(V_1)_n} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p_n}{p_{n+1}} \quad (15)$$

将 (p_n/p_{n+1}) 对 p_{n+1} 作图,低压时近似为直线,外推至压力为0时与纵轴的交点即为 N^0 。

第 n 次膨胀前后气体的质量不变,则有:

$$\frac{V_{n+1}}{V_n} = \frac{\rho_n}{\rho_{n+1}} = N_n \quad (n \geq 1) \quad (16)$$

将式(16)进行扩展并连乘,并写成紧凑形式:

$$\frac{(V_1 + V_2)_{n+1}}{(V_1)_n} = \prod_{i=1}^n N_i \quad (17)$$

式(17)中,令

$$\prod_{i=1}^n N_i = F_i \quad (18)$$

则式(17)写为:

$$(V_1 + V_2)_{n+1} = F_i (V_1)_n \quad (19)$$

维里方程还可写为体积型:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (20)$$

对于上述膨胀过程,由式(20)可得:

$$Z_{n+1} = 1 + \frac{B}{(V_1 + V_2)_{n+1}} + \frac{C}{(V_1 + V_2)_{n+1}^2} + \frac{D}{(V_1 + V_2)_{n+1}^3} = \frac{p_{n+1}(V_1 + V_2)_{n+1}}{RT_i} \quad (21)$$

将式(19)代入(21)中变形整理可得:

$$\frac{p_{n+1} F_i}{RT_i} = \frac{1}{(V_1)_n} \left[1 + \frac{B}{F_i (V_1)_n} + \frac{C}{F_i^2 (V_1)_n^2} + \frac{D}{F_i^3 (V_1)_n^3} \right] \quad (22)$$

式(22)中,应先设法获取 F_i 与 $(V_1)_n$ 。由式(14)、(15)可知出 N_i ,然后由式(18)得出 F_i 。当 i 趋于无穷时,由式(18)可知, F_i 会趋近于无穷大,则由式(22)可得:

$$\frac{1}{(V_1)_n} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{p_{n+1} F_i}{RT_i} \quad (23)$$

将 $\frac{RT_i}{p_{n+1} F_i}$ 对 $\frac{1}{F_i}$ 作图, 低压时近似为直线, 外推至 $\frac{1}{F_i}$ 为 0 时与纵轴的交点即为 $(V_1)_n$ 。 $(V_1)_n$ 确定后, 则可基于式(22), 通过非线性最小二乘法同时求得高阶维里系数 B 、 C 、 D 。第 m ($m = i + 1, i \geq 1$) 维里系数 B_{i+1} 的求解工作方程可由式(22)归纳出来:

$$\frac{p_{n+1} F_i}{RT_i} = \frac{1}{(V_1)_n} \left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{B_{i+1}}{F_i^i (V_1)_n^i} \right] \quad (24)$$

此外, 学生推导了体积型与压力型维里系数的关系:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (25)$$

$$C' = C - \frac{B^2}{R^2 T^2} \quad (26)$$

$$D' = \frac{D - (1 + 2R^2 T^2)BC + 2B^3}{(1 + 3B)R^3 T^3} \quad (27)$$

2007年, 清华大学段远源团队改进了实验系统及实验方案, 采用膨胀定容法对相关流体的维里系数开展了高精度实验研究^[17]。等温膨胀法不用测比容, 定容法可测相同比容下多组温度和压力关系, 而膨胀定容法则融合了以上二者的优点, 由Burnett在1963年首先提出^[21]。实验数据处理细节与文献[11,19]略有差异, 其前序处理过程与上述式(13)–(15)一致, 由式(6)与(13)进行扩展并连乘, 写成紧凑形式:

$$\prod_{i=2}^n \frac{Z_{i-1}}{Z_i} = \frac{Z_1}{Z_{n+1}} = \frac{p_1}{p_{n+1} \prod_{i=2}^{n+1} N_{i-1}} \quad (28)$$

式(28)变形为:

$$Z_{n+1} = \frac{Z_1}{p_1} p_{n+1} \prod_{i=2}^{n+1} N_{i-1} \quad (29)$$

式(29)中, 令

$$A = \frac{Z_1}{p_1} \quad (30)$$

式(30)中 A 被称为充气常数。将式(30)代入(29)中可得:

$$Z_{n+1} = A p_{n+1} \prod_{i=2}^{n+1} N_{i-1} \quad (31)$$

当 p 趋近于 0 时, Z 趋近于 1, 故由式(31)可得:

$$\frac{1}{A} = \lim_{p \rightarrow 0} p_{n+1} \prod_{i=2}^{n+1} N_{i-1} \quad (32)$$

将 $p_{n+1} \prod_{i=2}^{n+1} N_{i-1}$ 对 p_{n+1} 作图, 低压时近似为直线, 外推至压力为 0 时与纵轴的交点即为 $\frac{1}{A}$ 。

N_{i-1} ($i \geq 2$) 可由式(14)与(15)求得, A 已由式(32)求得, 代入式(31)中得压缩因子 Z_{n+1} 后, 则可根据式(20)左端即 $Z = \frac{pV}{RT}$ 求得 V_{n+1} 。此时, 可根据式(20)右端的体积型维里方程求得维里系数 B 、 C :

$$B = \lim_{V \rightarrow \infty} (Z - 1)V \quad (33)$$

$$C = \lim_{V \rightarrow \infty} [(Z - 1)V - B]V \quad (34)$$

在中低压等温线上 $(Z - 1)V \sim V$ 近似为线性关系, 直线的截距、斜率则分别为该温度下的第二、三

维里系数。

4 国外文献关于Burnett法测定高阶维里系数的方法分析

除中文文献外，学生还查阅了英文文献，以了解国外学者解决高阶维里系数的获取方法。学生追根溯源至1936年具有首创意义的一篇英文文献，即Burnett首次提出膨胀法实验原理^[22]。此时，引导学生意识到国家到了新的发展阶段，需要更多的原始创新来支撑未来发展，即“我们必须走出适合国情的创新路子，特别是要把原始创新能力提升摆在更加突出的位置，努力实现更多‘从0到1’的突破”——通过引入思政元素在学生心中埋下创新的种子。

Burnett详细推导了第二维里系数，虽未明确给出高阶维里系数的处理方法，但指明了基本思路^[22]。之后，Harper等人在1957年发表文章^[15,23]，阐述了高阶维里系数的数据处理方法，文中首先将压力型维里方程(1)表达为指数形式：

$$Z_{n+1} = \exp(\alpha p_{n+1} + \beta p_{n+1}^2 + \gamma p_{n+1}^3 + \dots) \quad (35)$$

该方法中间处理步骤中涉及的公式与上述式(28)–(31)基本类似，不同的是将设备常数 N_{i-1} ($i \geq 2$)当作常数 N 处理，则式(31)变为：

$$Z_{n+1} = A p_{n+1} N^{n+1} \quad (36)$$

式(35)与(36)的右边划等号后所得式子两边取对数：

$$\ln p_{n+1} = -\ln A - (n+1) \ln N + \alpha p_{n+1} + \beta p_{n+1}^2 + \gamma p_{n+1}^3 + \dots \quad (37)$$

由式(37)可写出第 n 次膨胀前的情形：

$$\ln p_n = -\ln A - n \ln N + \alpha p_n + \beta p_n^2 + \gamma p_n^3 + \dots \quad (38)$$

式(38)与(37)相减可得：

$$\ln \frac{p_n}{p_{n+1}} = \ln N + \alpha(p_n - p_{n+1}) + \beta(p_n^2 - p_{n+1}^2) + \gamma(p_n^3 - p_{n+1}^3) + \dots \quad (39)$$

式(39)为求解维里系数的工作方程。通过上述处理巧妙地消除了充气常数 A ，从而减少了一个未知数。与本文学生所构建的工作方程式(12)相比，该方法削弱了维里系数与设备常数 N 之间的耦合强度，降低了非线性程度。

由式(39)，可归纳出通式：

$$\ln \frac{p_n}{p_{n+1}} = \sum_{j=2}^m \alpha_j (p_n^{j-1} - p_{n+1}^{j-1}) + \ln N \quad (40)$$

通过非线性最小二乘法求得 α 、 β 、 γ …后，需将其与维里系数 B' 、 C' 、 D' …之间建立关联。将式(35)在 $p=0$ 处进行泰勒展开：

$$\begin{aligned} Z_{n+1} &= Z(T, p=0) + \frac{\partial Z_{n+1}}{\partial p_{n+1}}(p_{n+1}-0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 Z_{n+1}}{\partial p_{n+1}^2}(p_{n+1}-0)^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 Z_{n+1}}{\partial p_{n+1}^3}(p_{n+1}-0)^3 + \dots \\ &= 1 + \alpha p_{n+1} + \frac{1}{2}(\alpha^2 + 2\beta)p_{n+1}^2 + \frac{1}{6}(\alpha^3 + 6\alpha\beta + 6\gamma)p_{n+1}^3 + \dots \end{aligned} \quad (41)$$

将式(41)与维里方程式(1)对比后即可得压力型维里系数：

$$B' = \alpha \quad (42)$$

$$C' = \frac{1}{2}\alpha^2 + \beta \quad (43)$$

$$D' = \frac{1}{6}\alpha^3 + \alpha\beta + \gamma \quad (44)$$

表3中列出了采用部分文献方法处理本文所得膨胀法实验数据的结果，即“以人之矛刺己之盾”，

可知计算效果较好, 表明本文所得实验数据质量尚可。

表3 采用部分文献方法处理本文实验数据的结果(CO₂)

项目	N	B'/MPa^{-1}	C'/MPa^{-2}	D'/MPa^{-3}	Z	工作方程
本文	1.4638	-6.20×10^{-2}	6.00×10^{-3}	—	0.9939	$\frac{p_n}{p_{n+1}} = \sum_{i=2}^m B_i (N p_n^{i-2} - p_{n+1}^{i-2}) p_n + N$ (12)
	1.4576	-2.07×10^{-2}	-1.62×10^{-2}	4.50×10^{-3}	0.9978	
文献[10,18]	1.4575	-4.00×10^{-3}	-4.77×10^{-1}	1.00×10^{-4}	0.9948	$\frac{p_{n+1} F_i}{RT_i} = \frac{1}{(V_1)_n} \left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{B_{i+1}}{F_i (V_1)_n^i} \right]$ (24)
文献[14,22]	1.4571	-1.71×10^{-2}	-1.89×10^{-2}	5.00×10^{-3}	0.9981	$\ln \frac{p_n}{p_{n+1}} = \sum_{j=2}^m \alpha_j (p_n^{j-1} - p_{n+1}^{j-1}) + \ln N$ (40)
文献[19]	1.4834	-1.51×10^{-1}	4.55×10^{-2}	-6.83×10^{-3}	0.9853	$p_n = \frac{1}{AN^n - \sum_{j=1}^m a_j p_n^{j-1}}$ (45)
	1.4586	-2.77×10^{-2}	-1.07×10^{-2}	3.10×10^{-3}	0.9971	$\ln p_n = -\ln A - n \ln N + \sum_{j=1}^m a_j (AN^n)^{-j}$ (46)
	1.4577	-2.15×10^{-2}	-1.59×10^{-2}	4.50×10^{-3}	0.9977	$\frac{p_n}{p_{n+1}} = \sum_{j=1}^m a_j p_n^j \left[N - \left(\frac{p_{n+1}}{p_n} \right)^{j-1} \right] + N$ (47)
	1.4854	-1.67×10^{-1}	4.62×10^{-2}	-6.80×10^{-3}	0.9838	$\ln \frac{p_n}{p_{n+1}} = \ln N + \sum_{j=1}^m a_j p_{n+1}^j \left[\left(\frac{p_n}{p_{n+1}} \right)^j - 1 \right]$ (48)

Z值计算时, 压力取0.1 MPa。

至此, 我们提醒学生不能孤立地看待问题, 还应梳理不同方法的特点及其关联性, 归纳出发展脉络。从1936年Burnett奠定数据处理基本思路后^[22], 后续方法均由此根源而发展演绎。总体思路可归纳为: 由于直接以维里方程为工作方程拟合数据时需先知体积 V 才可求得压缩因子 Z , 但 V 难以精确给出, 因此需设计与构建其他方法, 此为后续各类方法发展的动力。文献[11,19]采用的Silberberg法无需知晓 V , 同时认为 N 是可变的, 这样更为严谨, 对高压下的计算有益, 其方法思路为: “ $p \rightarrow N_{\text{变}} \rightarrow V \rightarrow$ 维里系数”; 文献[17]的方法与文献[11,19]开始时一致, 但后续处理细节有所不同, 其方法可概括为: “ $P \rightarrow N_{\text{变}} \rightarrow A \rightarrow Z \rightarrow V \rightarrow$ 维里系数”。文献[17]与文献[11,19]均以体积型维里方程为基准, 均需先确定 $N_{\text{变}}$; 本文学生所构建的方法以压力型维里方程为基准, 无需先计算 N , 基本思路为: “ $P \rightarrow N_{\text{定}}、$ 维里系数”; 文献[15,23]也以压力型维里方程为基准, 思路也为: “ $P \rightarrow N_{\text{定}}、$ 维里系数”, 但其采用了巧妙的数学方法进行了参数解耦。同时, 文献[17]思路的出发点与文献[15,23]相同, 均引入了 A , 与式(45)、(46)类似。因此, 不同文献方法异同点并存, 呈现出借鉴、继承与发展的关系。从处理思路来看, 本文与文献[15,23]较为接近, 工作方程对维里系数的估计均更为直接, 而与文献[17]、文献[11,19]的分步解决问题的特点有所不同。此外, 表3中的工作方程(45)–(48)本质上可与式(12)、(40)归为一类, 均采用压力型工作方程, 可直接采用最小二乘估算, 不同点是因方程形式的不同造成计算精度会有所差异, 高压时差异将比低压时大, 因此, 针对具体工程案例, 可能存在最佳工作方程选用的方案比选问题。总体来讲, 学生基本从繁复的文献中理顺了膨胀法测定维里系数的实验数据处理路径, 即分别基于体积型与压力型维里方程, 此两大类方法均可细分为分步法与直接法: 分步法所列诸多步骤的目的在于求取 V , 而直接法均无需求取 V , 而是将 V 隐含在了 N 中。由此, 学生领悟到了不能仅看到不同方法表现形式上的不同, 而应理解其背后隐藏的共性特征。

上述扩展性训练是在多名学生的相互配合下完成的, 有效锻炼了学生团结协作的精神, 契合毕业要求第九条——个人和团队: 要求能够在多学科背景下的团队中承担个体、团队成员以及负责人的角色^[8]。上述工作仅涉及数据处理方法的研究, 虽未涉及实验方法及仪器的改进, 但也使学生受到了锻炼, 从人才培养角度来看具有重要意义。此外, 此次训练具有研究性质, 符合毕业要求第四条——研究: 要求能够基于科学原理并采用科学方法对复杂工程问题进行研究, 包括设计实验、分析与解释数据、并通过信息综合得到合理有效的结论^[8]。

因此, 本次教学实践顺应“两性一度”的要求, 培养了学生的科学素养与工程思维, 锻炼了学生团结协作、自主学习与独立研究能力, 对学生解决复杂工程问题能力的提升具有良好的支撑作用。

5 结语

“两性一度”要求增加课程的高阶性、创新性、挑战度, 其本质与工程教育专业认证理念、“新工科”建设内涵、“卓越工程师”教育培养计划的内在要求是一致的。在化工热力学实验教学中, 我们通过强化实验项目的综合性与设计性, 在常规教学任务基础上加深难度、拓宽广度, 引导学生参与进阶训练。通过训练, 学生深刻认识到了化学工程领域对良好数据质量的严格要求, 体会到了实验数据处理过程中思维方法的重要性, 理解了科学与工程的关系、科学家与工程师思维模式的差异, 同时, 掌握了多方法和多途径解决问题以及多方案比选的能力。此外, 学生意识到必须具备终身学习与持续研究的能力。本进阶式教学对于尝试扭转“工科理科化”趋势的呼声, 贯彻“中国制造2025”国家行动纲领, 培养化工卓越工程师, 进行了有益实践。

参 考 文 献

- [1] 黎小辉, 牛梦龙, 丁亮, 范峥, 黄凤林. 化工高等教育, **2019**, *36* (4), 48.
- [2] 朱露, 唐浩兴, 胡德鑫, 顾佩华. 高等工程教育研究, **2023**, No. 4, 86.
- [3] 赵秋萍, 赵胜斌, 张秀君. 安徽化工, **2022**, *48* (6), 199.
- [4] 易颜辉, 贺雷, 刘颖雅, 陈绍云, 张安峰, 石磊, 翁雪霏, 陆安慧. 化工高等教育, **2021**, *38* (5), 118.
- [5] 刘菊荣, 张新强. 化工专业基础实验. 西安: 西北大学出版社, 2021: 62-64.
- [6] 黎小辉, 曹以飞, 冀浩文, 夏伟, 姜世越, 黄凤林. 化工管理, **2023**, No. 13, 50.
- [7] 包宗宏, 武文良. 化工高等教育, **2014**, *31* (5), 101.
- [8] 中国工程教育认证协会. 工程教育认证通用标准解读及使用指南(2022版) [2023-12-14].
<https://www.cceaa.org.cn/gcyjzyrzh/xwdt/tzgg56/631560/index.html>
- [9] Nicola, G. D.; Giuliani, G.; Polonara, F.; Stryjek, R. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *199* (1), 161.
- [10] 江绍毅, 王延儒, 时钧. 南京工业大学学报(自然科学版), **1989**, No. 2, 8.
- [11] 黄荣荣. 江苏石油化工学院学报, **1996**, No. 4, 2.
- [12] William, C. P.; John, A. G.; John, G. M. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (3), 509.
- [13] D'Amore, A.; DI Nicola, G.; Polonara, F.; Stryjek, R. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48* (2), 440.
- [14] Katayama, T.; Ohgaki, K.; Ohmori, H. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1980**, *13* (4), 257.
- [15] Harper, R. C.; Miller, J. G. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27* (1), 36.
- [16] Qian, Z. Y.; Sato, H.; Watanabe, K. *Fluid Phase Equilib.* **1992**, *78*, 323.
- [17] 孟龙. 流体维里系数的实验与理论研究[博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2007.
- [18] 谭顺德. 煤气与热力, **1985**, No. 1, 39.
- [19] 黄荣荣. 高校化学工程学报, **1999**, No. 2, 156.
- [20] Silberberg, I. H.; Kobe, K. A.; Mcketta, J. J. *J. Chem. Eng. Data* **1959**, *4* (4), 314.
- [21] Burnett, E. S. *Bur. Mines. Rep. Invest.* **1963**, *6267*, 15.
- [22] Burnett, E. S. *J. Appl. Mech.* **1936**, *3* (4), 136.
- [23] Kramer, G. M.; Miller, J. G. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61* (6), 785.