高效热管传热工质的热力学研究*

南照东¹ 谭志诚² 孙立贤²

(1 辽宁师范大学化学系, 大连 116029; 2 中国科学院大连化学物理研究所 热化学实验室, 大连 116023)

摘要 用精密绝热量热法测量了高效热管传热工质在 78~320 K 温区内的热容。结果表明, 在 78.41~245.19 K, $C_p/(J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}) = 0.5369T + 0.07279$ 。在 274.08~318.51 K, $C_p/(J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}) = 3.403 \pm 0.020$ 。在 245~274 K, 高效热管传热工质发生固液相变。其相变温度、相变焓和相变熵分别是 271.21 K、353.6 J·g⁻¹ 和 1.304 J·K⁻¹·g⁻¹。根据热容与温度的定量关系和热力学函数之间的关系, 得到了以标准温度 298.15 K 为基准的高效热管传热工质的热力学函数。

关键词: 热管, 工质, 热容, 绝热量热, 热力学函数

中图分类号: O642.3

强化传热是二十世纪 60 年代发展起来的一种改善传热性能的先进科学技术。在工业上有着极为广泛的应用。在能源的开发、利用和节约等方面起着重大的有时甚至是关键的作用。正因如此, 强化传热学已成为现代热科学中一个十分引人注目的研究领域^[1]。

热管作为一种强化传热元件, 正逐步被人们所认识, 并在各种节能换热设备中发挥越来越重要的作用^[2]。

热管是依靠工作介质的相变来传递热量的。因此工作介质的各种热物理、热化学性质对于热管的工作特性具有重要的影响。近年来在水中加入无机盐类作为热管高效传热工质(被称为无机热超导材料)已有报导^[3-4]。但其热力学性质的研究还未见公开报导。

本文用精密绝热量热法直接测量了高效热管传热工质在 78~320 K 温区内的热容, 得到了其相变温度, 并计算了其相变焓和相变熵。拟合了其热容与温度的函数关系式, 计算了以 298.15 K 为基准的热力学函数值。为此类高效热管传热工质的应用和有关理论研究提供了基础热力学数据。

1 实验部分

1.1 试剂和工质制备

试剂: K₂Cr₂O₇ 分析纯(沈阳化学试剂厂), 硼酸钠(NaBO₂·H₂O₂·4H₂O)化学纯(北京益利精细化学品有限公司), 硼酸(H₃BO₃)化学纯(北京化工厂), Na₂O₂化学纯(北京化工厂), Al(OH)₃分析纯(沈阳化工厂), Co₂O₃光谱纯(上海试剂一厂), MnO₂分析纯(沈阳试剂二厂)。溶剂为二次蒸馏水。

高效热管工质的制备: 在 100 g 二次蒸馏水中加入 4 g K₂Cr₂O₇, 1.25 g NaBO₂·H₂O₂·4H₂O, 0.4 g H₃BO₃, 0.2 g Na₂O₂, 0.1 g Al(OH)₃, 0.035 g Co₂O₃, 0.035 g MnO₂。

1.2 实验仪器

热容测定在中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室自行设计制作的小样品量低温绝热量热装置上进行。量热计的结构及原理见文献[5]。量热装置的可靠性, 经国际量热学会推荐的热容标准物质 α -Al₂O₃ 检测, 并与美国标准局(NBS)数据^[6]对比, 确证在 78~400 K 温区内, 测试热容的精度为 $\pm 0.2\%$, 准确度为 $\pm 0.5\%$ 。

1.3 实验步骤

称取配制的高效热管传热工质 4.1581 g 装入样品容器内。温升间隔控制在每升温周期 2~5 K, 整个热容测量过程, 包括数据采集和处理, 由美国惠普公司的数据采集控制仪(AGILENT-34970A)和与之联用的计算机自动完成。

2003-03-21 收到初稿, 2003-05-06 收到修改稿。联系人: 南照东 (E-mail: zdnan65@hotmail.com; Tel: 0411-4259032)。* 国家自然科学基金(20073047)和王宽诚博士后工作奖励基金资助项目

2 结果和讨论

2.1 热容测定结果

在 78 ~ 320 K 温度范围内, 对高效热管传热工质的热容进行了测定, 其结果绘于图 1.

由图 1 可见, 在 78 ~ 245 K 温度范围内, 高效热管传热工质的固相热容随温度变化表现出一条光滑曲线, 没有相变及任何其它热异常现象发生. 在温度高于 245 K, 高效热管传热工质的热容显著增大, 表明有相变发生, 由固态熔化为液态. 在温度高于 274 K, 高效热管传热工质全部熔化为液态, 其热容约为一常数.

应用最小二乘法对 $C_p/(J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1})$ 和 T/K 进行拟合, 得出:

在 78. 41 ~ 245. 19 K,

$$C_p = 0. 5369 T + 0. 07279$$
$$R^2 = 0. 9938$$

(1)

其中, R^2 表示拟合相关系数.

在 274. 08 ~ 318. 51 K,

$$C_p = 3. 403 \pm 0. 020$$

(2)

2.2 相变温度及相变热力学函数

由图 1 可知, C_p 最大值所对应的温度及高效热管传热工质固液平衡相变温度 $T_m = 271. 21 K$, 其凝固温度比纯水降低了 1. 94 K.

按文献[7]计算相变焓 ΔH_m 、相变熵 ΔS_m

$$\Delta H_m = Q/n - \int_{T_1}^{T_m} C_{p(s)} dT - \int_{T_m}^{T_2} C_{p(l)} dT - \int_{T_1}^{T_2} (C_0/n) dT$$

(3)

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

(4)

式中, n 为所用样品物质的量, Q 为将样品和样品池从温度 T_1 加热到温度 T_2 需要的热量, T_m 为样

图 1 高效热管传热工质的热容
Fig. 1 Heat capacities of high efficient working fluid used for heat pipe

Inset shows solid-liquid phase transition of the working fluid

品的相变温度, $C_{p(s)}$ 为样品固相的热容, $C_{p(l)}$ 为样品液相的热容, C_0 为样品池的热容. 得到高效热管传热工质的熔化焓为 $353. 6 J \cdot g^{-1}$, 熔化熵为 $1. 304 J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$.

高效热管传热工质的熔化焓比水的熔化焓大. 可能是由于冰一般为六方晶系^[8], 在高效热管传热工质中存在大量的阴阳离子, 从而增大了库仑引力, 同时酸根中 (如 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 BO_3^{3-}) 的氧原子可能与氢原子结合成氢键, 这都使得冰的结构更加稳定, 使其熔化焓增大.

2.3 高效热管传热工质液态的热力学函数

根据热容随温度变化的多项式方程, 并根据热容与热力学函数关系式^[9], 可计算出以标准状态 (298. 15 K) 为基准的热力学函数. 在 280 ~ 320 K 温区, 高效热管传热工质在液相区每隔 5 K 的焓、熵等热力学函数计算值列于表 1. 由表 1 熵函数的数据可知, 随着温度的升高, 其分子的热运动程度增加, 其混乱度随之增大, 熵值亦增大.

表 1 高效热管传热工质的热力学函数

Table 1 Thermodynamic functions of the high effect working fluid of a heat pipe

T/K	$C_p/(J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1})$	$(H_T - H_{298.15})/J \cdot g^{-1}$	$(S_T - S_{298.15})/(J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1})$
280	3. 403	- 61. 76	- 0. 214
285	3. 403	- 44. 75	- 0. 154
290	3. 403	- 27. 73	- 0. 094
295	3. 403	- 10. 72	- 0. 036
300	3. 403	6. 30	0. 021
305	3. 403	23. 31	0. 077
310	3. 403	40. 33	0. 133
315	3. 403	57. 34	0. 187
320	3. 403	74. 36	0. 241
298. 15	3. 403	0	0

3 结 论

由精密绝热量热法测量高效热管传热工质在 78 ~ 320 K 的热容得知,在温度低于 245 K 时,高效热管传热工质的热容与温度呈线性关系;温度在 245 K 和 274 K 之间,热管传热工质发生相变;在温度高于 274 K 其热容为一常数。

References

- 1 Yang, C. M. Conductivity. 2th ed. Beijing: Higher Education Press, 1987: 345 [杨传铭. 传热学. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1987: 345]
- 2 Zhang, H.; Zhuang, J. *J. Nanjing University of Chemical Technology*, **1999**, **21**(1): 68 [张 红, 庄 骏. 南京化工大学学报(*Nanjing Huagong Daxue Xuebao*), **1999**, **21**(1): 68]
- 3 Xue, F.; Zhao, S. Z. Working fluid composed of inorganic material used for a super heat exchanged heat pipe. Chinese Patent, CN 1253162A, 2000 [薛 丰, 赵栓柱. 无机超导热管工作介质. 中国专利, 公开号 1253162A, 2000 年]
- 4 Zhao, S. Z. Working fluid composed of inorganic material used for a heat pipe. Chinese Patent, CN 1102200, 1995 [赵栓柱. 由无机材料组成的热管工质. 中国专利, 公开号 1102200, 1995 年]
- 5 Tan, Z. C.; Sun Y.; Yin, A. X.; Wang, W. B.; Ye, J. C.; Zhou, L. X. *J. Thermal Anal.*, **1995**, **45**: 59
- 6 Ditmars, D. A.; Ishihara, S.; Chang, S. S. *J. Res. Natl. Bur. Stand(US)*, **1982**, **87**: 159
- 7 Tan, Z. C.; Xue, B.; Liu, S. W.; Meng, S. H.; Yuan, X. H.; Song, Y. J. *J. Therm. Anal. Cal.*, **2001**, **63**: 297
- 8 David, R. L. CRC handbook of chemistry and physics. 80th ed. Boca Raton London, New York, Washington, D. C.: CRC Press, 1999, Chapter 6: 6
- 9 Xue, B.; Tan, Z. C.; Lu, S. W.; Meng, S. H.; Yuan, X. H. *Acta Chimica Sinica*, **1999**, **57**: 881 [薛 斌, 谭志诚, 陆世雄, 孟霜鹤, 原晓华. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1999**, **57**: 881]

Thermodynamic Investigation of the High Efficient Working Fluid Used for a Heat Pipe*

Nan Zhao-Dong¹ Tan Zhi-Cheng² Sun Li-Xian²

(¹Chemical Department of Liaoning Normal University, Dalian 116029;

²Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The heat capacities of the high efficient working fluid used for a heat pipe (C_p) were measured by a low temperature adiabatic calorimeter over the range from 78 to 320 K. No thermal anomaly was observed in the range from 78 to 245 K and 274 to 320 K. The functions of C_p vs T were established based on the measured heat capacity data by least-square fitting method to be $C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = 0.5369T + 0.07279$ in the range of 78.41 ~ 245.19 K. The freezing point, freezing enthalpy and freezing entropy of it were determined to be 271.21 K, 353.6 J · g⁻¹ and 1.304 J · K⁻¹ · g⁻¹, respectively. The heat capacities of it are near a constant to be $C_p / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = 3.403 \pm 0.020$ in the range 274 K ≤ T ≤ 320 K. According to the relationship of thermodynamic functions, the thermodynamic function values of the working fluid were calculated in the temperature range of 280 ~ 320 K with 5 K intervals.

Keywords: Heat pipe, Working fluid, Heat capacity, Adiabatic calorimetry, Thermodynamic function