

№/152

Klečikj, A.V. (Kandidat d. techn.wiss.), Rjabuševa, T.I.,
Ersova, N.S.

Leningrader technologisches Institut der Kälteindustrie

Bruj, L.P.

Polytechnisches Institut Chabarovsk

ISOCHORE SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT VON AMMONIAK

Übersetzung aus:

Cholodil'naja tehnika. Moskva, 1973, Nr 8, S. 22-24.

Russ: **Изохорная теплоемкость аммиака**

Izochornaja teploemkost' ammiaka

Ammoniak wird in der chemischen Industrie zur Herstellung einer Reihe von Verbindungen in großem Umfang verwendet. In letzter Zeit wird untersucht, ob die Verwendung von Ammoniak in der Wärmeenergietechnik zweckmäßig ist [1,2]. In der einschlägigen Literatur findet man bis heute jedoch noch keine zuverlässigen und vollständigen Tabellen über seine wärmephysikalischen Eigenschaften.

In dieser Arbeit sind Messungen über die isochore spezifische Wärme von Ammoniak im Zweiphasen- und Einphasenzustandsbereich bei Temperaturen von 48 bis 131° C durchgeführt worden. Die Mehrzahl der Versuchspunkte liegt im Naßdampfbereich; in diesem Bereich spielen sich im wesentlichen auch die zyklischen Vorgänge einer Kältemaschine ab. Deshalb wird es von immer größerer Bedeutung für die Kältetechnik, die wärmephysikalischen Eigenschaften von Ammoniak in diesem Bereich zu präzisieren.

Die Messungen wurden durch direktes Erhitzen des Untersuchungsstoffes in einem verlöteten adiabatischen Vakuum-Kalorimeter durchgeführt.

**Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart**

In Abb. 1 ist das Kalorimeter schematisch dargestellt. Das Kalorimeter wurde aus Stahlrohren (Stahl Ch18Ni10Ti, 17,0 - 19,0 % Cr; 18 % Ni; 10 % Ti). Die Wanddicke des zylindrischen Teils der Rohre und der Böden war 0,38 bzw. 0,5 mm. Die Rohrenden waren gebördelt und elektronenstrahlverschweißt worden.

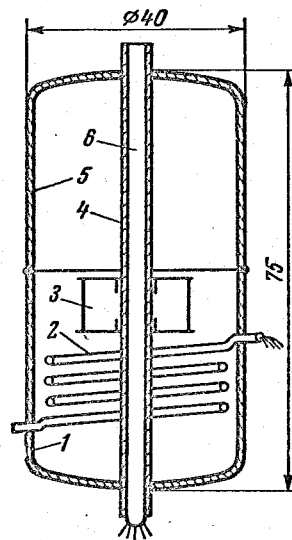


Abbildung 1. Das Kalorimeter

1, 5 - unterer und oberer Teil des Kalorimetergehäuses; 2 - Erhitzer; 3 - Mischer; 4 - Zentralrohr; 6 - Platin-Widerstandsthermometer.

Auf der senkrechten Kalorimeterachse befand sich das Rohr 4, welches aus demselben Stahl hergestellt wurde. In dieses Rohr wurde das in Vier-Leiterschaltung ausgeführte Platin-Widerstandsthermometer 6 eingebracht ($\frac{R_{100}}{R_0} = 1,39252$).

Um sicherzustellen, daß die Temperatur des Stoffes im Kalorimeter gut ausgeglichen ist, war an der Außenfläche von Rohr 4 der Permalloy-Mischer 3 in Bewegung. Der Erhitzer 2 wurde aus isoliertem Konstantandraht gefertigt und in eine spiralisch gedrehte Kapillare mit 2 mm Durchmesser aus nichtrostendem Stahl verbracht. Das Kalorimeter wurde auf einen Druck von $160 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}^2$ gebracht.

Um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung auszuschließen, wurde das Kalorimeter mit zwei Schirmen abgeschirmt [3] und an einem Ring in einem Raum aufgehängt, in dem ein Vakuum von $\sim 10^{-5}$ mm Quecksilbersäule erzeugt wurde. Mit Hilfe eines automatischen Dreikanalregulierungssystems, das aus Mikroampere-
metern F 116/1 und kontaktlosen Kompensatoren KP1-TD bestand, wurde mit einer Genauigkeit von $0,001^{\circ}$ C sichergestellt, daß die Temperaturen des Kalorimeters, des Ringes und des Innenschirmes übereinstimmten, sowie daß der vorgegebene Temperaturunterschied zwischen den Schirmen eingehalten wurde.

Der Erhitzer des Kalorimeters wird aus dem Spannungsstabilisator U 1136 versorgt. Der Widerstand des Platinthermometers, Spannung und Stromstärke im Kalorimeter-Erhitzer wurden mit Hilfe des Potentiometers R 348, des Spannungsteilers und der Normalwiderstände gemessen.

Nach den Angaben der chromatographischen Auswertung enthielt das in den Versuchen verwendete Ammoniak 99,96 % Hauptbestandteile, 0,03 % Wasser, 0,5 mg/l Öl und 0,46 mg/l nichtflüchtige Rückstände.

Die Versuche wurden an zwei Kalorimetern durchgeführt, deren Volumen durch Eichung mit Wasser bestimmt wurden: bei 20° C waren sie gleich $90,59 \pm 0,09 \text{ cm}^3$ und $88,72 \pm 0,03 \text{ cm}^3$.

Durch Wägen der zu untersuchenden Substanz vor dem Einfüllen und nach Ablassen derselben nach den Versuchen wurde festgehalten, daß das erste Kalorimeter mit $9,58 \pm 0,03 \text{ g}$ und das zweite mit $30,863 \pm 0,006 \text{ g}$ Ammoniak gefüllt war. Dies entspricht den Werten der spezifischen Ammoniak-Volumen $v_1 \approx \approx 9,5 \text{ dm}^3/\text{kg}$ und $v_2 \approx 2,9 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (Abb. 2).

Die Wärmekapazität der leeren Kalorimeter betrug 15 bis 50 % von der der gefüllten Kalorimeter. Mit Hilfe von Graphiken mit großem Maßstab wurden die abgeglichenen Wärmekapazitäten der leeren Kalorimeter bei den durchschnittlichen Versuchstemperaturen für die gefüllten Kalorimeter ermittelt. Die Differenz der Wärmekapazitäten, bezogen auf ein Gramm Substanz, stellen ihrerseits wiederum die spezifische Wärmekapazität von Ammoniak c_v auf den Quasiisochoren dar.

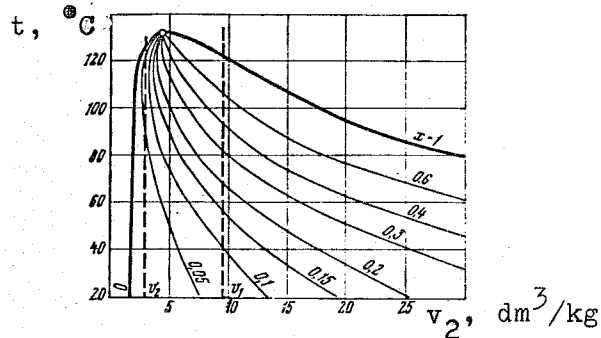


Abbildung 2. Darstellung der experimentellen Quasiisochoren im t, v -Diagramm

Die Nichtisochoritätskorrektur, welche durch die Veränderung des Kalorimetervolumens während des Erwärmens bedingt ist, wurde nach Formel

$$c_{\tilde{v}} - c_v = T_{cp} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dT}, \quad (1)$$

errechnet, die für den Zweiphasenzustand in folgender Form dargestellt wird:

$$c_{\tilde{v}} - c_v = \frac{r}{v'' - v'} \cdot \frac{dv}{dT}. \quad (2)$$

Die Größe der Verdampfungswärme r , der spezifischen Volumina v' und v'' , der Ableitung $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ wurden mit Hilfe der Tabellen aus Arbeit [4] bestimmt. Die Ableitung $\frac{dv}{dT}$, welche die Veränderung der Kalorimetervolumen berücksichtigt, wurde analytisch bestimmt; dabei wurden die Temperaturabhängigkeiten des Koeffizienten der linearen Ausdehnung, des Poissonschen Moduls und des Elastizitätsmoduls des Stahles berücksichtigt; der Druck im Kalorimeter wurde nach den Tabellen von [4] ermittelt. Die Korrekturgröße $c_{\tilde{v}} - c_v$ ist im Niedertemperaturbereich nahe Null und erreicht 1 - 5 % der Wärmekapazitätsgröße bei den höchsten Temperaturen. Nach Bearbeitung der Versuchsdaten ergaben sich die in der Tabelle angegebenen Ergebnisse.

Nummer des Versuchspunktes	Mittlere Versuchstemperatur $t, ^\circ\text{C}$	Temperaturanstieg im Versuch $t, ^\circ\text{C}$	Spezifisches Volumen $v \cdot 10^3, \text{m}^3/\text{kg}$	Isochore spezifische Wärme von Ammoniak, $c_v, \text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
----------------------------	---	--	---	--

Erstes Kalorimeter

1	-48,22	4,174	9,42	4,52
2	-43,05	6,192	9,43	4,62
3	-36,92	6,100	9,43	4,76
4	-30,89	6,006	9,43	4,86
5	-24,96	5,894	9,44	4,98
6	-19,13	5,796	9,44	5,08
7	-6,14	8,550	9,44	5,38
8	2,09	8,289	9,45	5,59
9	10,22	8,030	9,45	5,85
10	18,11	7,778	9,46	6,07
11	25,76	7,548	9,46	6,34
12	32,57	6,122	9,47	6,59
13	40,45	9,320	9,47	6,89
14	48,12	6,028	9,48	7,22
15	54,05	5,862	9,48	7,48
16	59,82	5,710	9,49	7,74
17	65,42	5,551	9,49	8,03
18	75,23	5,283	9,50	8,56
19	80,42	5,144	9,50	8,86
20	85,47	5,014	9,51	9,15
21	90,38	4,886	9,51	9,46
22	95,17	4,747	9,52	9,81
23	98,69	2,356	9,52	9,89
24	101,57	3,417	9,53	10,28
25	104,90	3,303	9,53	10,75
26	108,15	3,230	9,53	11,06
27	110,54	1,595	9,54	11,23
28	112,91	3,169	9,54	11,31
29	115,91	2,955	9,54	11,98
30	118,82	2,896	9,55	12,27
31	125,15	5,038	9,55	3,20
32	128,42	1,562	9,56	3,08
33	130,75	3,158	9,56	2,99

Zweites Kalorimeter

34	-46,53	5,999	2,865	4,430
35	-40,54	5,792	2,866	4,432
36	-34,60	5,893	2,867	4,478
37	-28,74	5,833	2,868	4,509
38	-16,02	7,985	2,870	4,582
39	-8,77	6,567	2,871	4,625
40	-2,22	6,483	2,872	4,672
41	4,21	6,391	2,873	4,725
42	10,57	6,308	2,874	4,770
43	16,83	6,219	2,875	4,825
44	23,02	6,150	2,876	4,870
45	29,13	6,071	2,877	4,932
46	35,25	6,166	2,879	4,991
47	41,29	5,916	2,880	5,050
48	45,93	4,052	2,881	5,108
49	47,15	5,831	2,881	5,117
50	49,59	3,268	2,882	5,160
51	52,84	3,241	2,882	5,197
52	56,07	3,217	2,883	5,231
53	59,26	3,192	2,884	5,267
54	66,32	4,351	2,885	5,359
55	74,98	4,238	2,888	5,488
56	79,53	4,884	2,889	5,551
57	84,36	4,810	2,890	5,631
58	88,78	4,061	2,892	5,716
59	92,14	2,673	2,893	5,787
60	94,80	2,648	2,893	5,842
61	97,10	1,968	2,894	5,896
62	99,72	3,243	2,895	5,951
63	102,95	3,202	2,896	6,037

F o r t s e t z u n g

Nummer des Versuchspunktes	Mittlere Versuchstemperatur $t, ^\circ\text{C}$	Temperaturanstieg im Versuch $t, ^\circ\text{C}$	Spezifisches Volumen $v \cdot 10^3, \text{m}^3/\text{kg}$	Isochore spezifische Wärme von Ammoniak, $c_v, \text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
64	107,02	4,970	2,898	6,132
65	111,52	4,036	2,899	6,300
66	113,54	3,942	2,900	6,455
67	119,45	3,835	2,902	6,645
68	123,28	3,697	2,903	6,920
69	124,27	3,192	2,904	7,012
70	126,43	1,395	2,905	7,202
71	127,93	1,206	2,906	3,037
72	129,13	1,218	2,907	2,992

Mit zunehmender Temperatur nimmt die spezifische Wärmekapazität von Ammoniak zu, und beim Übergang vom Zweiphasenbereich in den Einphasenbereich fällt sie sprunghaft. Für die spezifische Wärme gilt $c_{v1} > c_{v2}$, da im ersten Kalorimeter eine wesentlich größere Wärmemenge zum Verdampfen der Flüssigkeit verbraucht wird.

Die relative Gesamtfehlergröße in den Messungen der spezifischen Wärme wurde für jeden Punkt nach Formel

$$\delta c_v = \frac{\Delta c_z}{c_z - c_n} + \frac{\Delta c_n}{c_z - c_n} + \delta m + \frac{\Delta T_{cP}}{c_v} \times \left(\frac{\partial c_v}{\partial T_{cP}} \right)_v + \frac{\Delta v}{c_v} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T, \quad (3)$$

ermittelt, mit

- Δc_z und Δc_n - absolute Fehler der Wärmekapazität des gefüllten und des leeren Kalorimeters, welche die Meßfehler der Stromstärke und den Spannungsabfall im Erhitzer berücksichtigten, sowie die Fehler der Zeitnahme und des Temperaturanstiegs
- δm - relative Fehlergröße bei der Bestimmung der Ammoniakmasse.

Die letzten zwei Summanden in der Formel sind Relationsfehler ¹⁾.

Für das erste Kalorimeter wurde festgestellt, daß die maximale relative Fehlergröße im Bereich der mittleren Temperaturen bis 98° C nicht größer war als 0,7 %, wobei ihre Komponente, die Variable für die verschiedenen Punkte, nicht größer sein durfte als 0,32 %. Dies stimmt gut mit der Streuung der Versuchspunkte überein. Bei Temperaturen über 98° C erreicht die maximale rechnerische relative Fehlergröße 1,2 %. Die Genauigkeit der Versuchspunkte für das zweite Kalorimeter war wesentlich höher.

Die Berechnungen zeigten, daß die maximale relative Fehlergröße für die meisten Versuchspunkte im Naßdampfbereich nicht über 0,3 % liegt, und ihr variabler Teil nicht über 0,22 %. In einigen Punkten erreicht die rechnerische maximale Fehlergröße 0,45 %. Die Abweichungen aller Versuchspunkte von der Ausgleichskurve liegen innerhalb von 0,25 %. Für die Versuchspunkte im Einphasenzustandsbereich beträgt die maximale Fehlergröße 0,7 % bezogen auf die Wärmekapazität.

Die ermittelten Versuchsdaten können bei der Aufstellung von Tabellen über die wärmephysikalischen Eigenschaften von Ammoniak verwendet werden.

VERZEICHNIS BENUTZTER LITERATUR

1. Тетельбаум С. Д. К выбору рабочего тела низкотемпературного контура бинарных энергоустановок. — «Известия вузов. Энергетика», 1970, № 8, с. 57.

Tetel'baum, S.D.: K vyboru rabočego tĕla nizkotemperaturnogo kontura binarnych ėnergoustanovok.

In: Izvestija vyssich učebnych zavedenij. Ėnergetika. Moskva, 1970, Nr 8, s. 57 - 61.

⟨Zur Wahl des Arbeitsmittels des Niedertemperaturkreislaufes von binären Energieanlagen.⟩

2. Понятов В. А., Эткин В. А., Бирюков В. П. Исследование эффективности бинарных паротурбинных установок на низкокипящих веществах. — «Известия вузов. Энергетика», 1970, № 12, с. 107.

1.) Fehler nicht meßtechnischer Art; wahrscheinlich Tabellen-Fehler (Anm. d. Übers.)

Ponjatov, V.A., Etkin, V.A., Birjukov, V.P.: Issledovanie effektivnosti binarnych paroturbinnych ustanovok na nizko-kipjaščich veščestvach.

In: Izvestija vyssich učebnych zavedenij. Energetika. Moskva, 1970, Nr 12, S. 107 - 111.

⟨Untersuchung des Wirkungsgrades von binären Dampfturbinenanlagen mit niedrigrigsiedenden Substanzen⟩

3. Чашкин Ю. Р. Экспериментальное изучение факторов, влияющих на форму особенности теплоемкости c_p в критической точке жидкость—пар. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. МГУ, 1967.

Časkin, Ju.P.: Eksperimental'noe izučenie faktorov, vlijajuščich na formu osobennosti teploemkosti c_p v kritičeskoj točke židkost'-par.

Dissertacija na soiskanie učenoj stepeni kandidata fiziko-matematičeskich nauk. Moskovskij ordena Lenina i ordena Trudovogo Krasnogo Znameni gosudarstvennyj universitet imeni M.V. Lomonosova, 1967.

⟨Experimentelle Untersuchung der Einflußgrößen auf die spezifische Wärme c_p speziell im kritischen Punkt Flüssigkeit-Dampf. Kandidatendissertation Universität Moskau, 1967⟩

4. Вукалович М. П., Дзампов Б. В., Зубарев В. Н. Таблицы теплофизических свойств аммиака. — «Теплоэнергетика», 1960, № 1, с. 63—69.

Vukalovič, M.P., Dzampov, B.V., Zubarev, V.N.: Tablicy teplofizičeskich svojstv ammiaka.

In: Teploenergetika. Moskva, 1960, Nr 1, S. 63 - 69.

Deutsche Übersetzung: Tabellen über die thermischen Eigenschaften von Ammoniak.

Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek Stuttgart, Nr 33, 11 S.

Stuttgart, den 14.4.1977

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer