

文章编号: 1006-9941(2007)05-0524-06

自由装填式药柱贮存过程中的变形分析

于洋^{1,2}, 范红雨², 王宁飞², 张平²

(1. 大连海事大学机电与材料工程学院, 辽宁 大连 116026;

2. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用基于 Total Lagrangian 方法的三维粘弹性大变形增量本构关系, 结合动态力学分析仪进行改性双基推进剂的性能测试, 得到了自由装填式药柱贮存十年过程中的变形情况以及等效应力、应变值及分布。计算结果表明: 经过长期贮存后, 药柱产生的轴向下沉量约为 0.16 mm, 药柱外径增大约 0.04 mm, 内径几乎不变。包覆层与药柱之间的应力约为 11.8 kPa, 不会造成脱粘。此外, 计算得出此类自由装填式药柱长期贮存中达到变形平衡的时间大约为半年, 可根据贮存半年后药柱的变形量推算长期贮存后装药的变形情况。

关键词: 航空宇航推进理论与工程; 自由装填; 贮存; 粘弹性; 动态力学分析仪

中图分类号: V435+.21; TJ55

文献标识码: A

1 引言

对于自由装填式的小型发动机一般采用较高抗压强度的双基或改性双基推进剂, 这种药柱在较高温度的环境中长期贮存时, 受重力作用可能发生变形, 引起通气面积变化, 造成或加剧初始压力峰甚至发生脱粘, 直接影响发动机总装时推进剂的性能。因此, 本文针对某型自由装填式药柱在十年贮存过程中变形情况进行了数值计算。

目前国内外普遍采用的研究方法是应用小变形线性粘弹本构关系研究固体火箭发动机药柱在贮存期间的装药结构完整性。文献[1~4]主要研究了药柱在包括重力在内的联合载荷作用下的变形, 文献[5~7]研究了固体推进剂在贮存期间的老化以及寿命预估。这些研究主要是针对贴壁浇注式复合推进剂的情况, 而对于自由装填式装药在长期贮存条件下的结构分析则少见报道。本文采用基于 Total Lagrangian 法的三维大变形有限元分析方法, 结合动态力学分析仪测试改性双基推进剂的性能参数, 研究了自由装填式药柱在不同环境温度下长期贮存受重力载荷时的变形及其应力应变分布。

2 计算模型及其数值方法

2.1 粘弹性本构关系

假设固体火箭发动机药柱为各向同性, 且为热流变简单材料, 不考虑物理非线性, 则三维积分型粘弹本

构关系可以写成^[8]:

$$\sigma_{ij}(t) = \delta_{ij} \int_0^t \lambda(t-\zeta) \frac{d\varepsilon_{kk}(\zeta)}{d\zeta} d\zeta + 2 \int_0^t G(t-\zeta) \frac{d\varepsilon_{ij}(\zeta)}{d\zeta} d\zeta \quad (1)$$

式中, σ_{ij} 为应力张量, ε_{kk} 为应变张量的静水分量, ε_{ij} 为应变张量的偏分量, G 为剪切模量, λ 为拉梅常数, δ_{ij} 为克罗尼克尔符号: 当 $i=j$ 时, $\delta_{ij}=1$, 当 $i \neq j$ 时, $\delta_{ij}=0$ 。

2.2 基于 Total Lagrangian 方法的大变形粘弹性有限元方程

以初始时刻构形为参考构形, 推导出 $t + \Delta t$ 时刻增量虚功方程为:

$$\int_V S_{ij} \delta \varepsilon_{ij} dV + \int_V S'_{ij} \delta e_{ij} dV + \int_V S''_{ij} \delta \eta_{ij} dV = \int_{S'} f'_s{}^{t+\Delta t} \delta u_i dS + \int_V f'_b{}^{t+\Delta t} \delta u_i dV \quad (2)$$

式中, e_{ij} 和 η_{ij} 分别为线性增量应变向量和现时非线性增量应变向量, $f'_s{}^{t+\Delta t}$, $f'_b{}^{t+\Delta t}$ 分别 $t + \Delta t$ 为时刻相对于初始时刻的面力和体力, u_i 表示物体位移。

由式(2)得到有限元刚度方程:

$$([K_L]_t + [K_{NL}]_t) \{U\} = \{P\}_{t+\Delta t} - \{F\}_t + \{\Delta F\}_t \quad (3)$$

式中, $\{U\}$ 为单元节点位移增量, $[K_L]_t$, $[K_{NL}]_t$ 分别为 t 时刻相对于初始时刻的线性和非线性应变增量刚度矩阵, $\{P\}_{t+\Delta t}$ 为 $t + \Delta t$ 时刻的等效节点外载荷, $\{F\}_t$, $\{\Delta F\}_t$ 分别为 t 时刻真实应力 $\{\sigma\}$ 和松弛应力增量 $\{\Delta S\}$ 产生的等效节点力。

2.3 药柱破坏的经验准则

严格意义上说, 对于药柱的破坏准则^[6] 是一个很复杂的问题, 涉及多向应力状态、加载历史、应变速率、

收稿日期: 2006-10-11; 修回日期: 2007-05-08

基金项目: 国防基础科研项目(K1305060614)

作者简介: 于洋(1978-), 女, 博士, 研究方向为固体火箭发动机装药结构完整性。e-mail: ylingly2002@163.com

温度与湿度、老化等多种因素。一般来说,对于分析药柱结构完整性问题,破坏准则应视载荷类型而定:当药柱承受热载荷时,则以延伸率作为判断比较合适。当受加速度和自重载荷时,通常以强度作为判断比较合理,这是由于在加速度和自重载荷作用下,药柱必须承载。

对于三向应力状态,更适合应用最大变形能理论,应力和应变用等效 Von Mises 应力和 Von Mises 应变表示:

$$\sigma_{eq} = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_{eq} = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2} \quad (5)$$

药柱与包覆层之间“脱粘”,会使药柱局部表面暴露在高温燃气中,导致燃烧面积增大。“脱粘”现象的发生通常是由于推进剂的抗剪切强度低于该处的剪切应力,由于抗拉试验易于做,抗剪强度通常以抗拉强度 $[\sigma]$ 来表征。当单向拉伸应变值达到推进剂材料的最大应变能力 $[\varepsilon]$ 时,药柱内表面将产生裂纹。

因此,药柱与包覆层之间不发生“脱粘”的条件为:

$$\sigma_{eq} \leq [\sigma] \quad (6)$$

药柱内表面不发生裂纹的条件为:

$$\varepsilon_{eq} \leq [\varepsilon] \quad (7)$$

3 物理模型和性能参数

3.1 物理模型与有限元网格

所研究的自由装填式药柱结构简图如图 1 所示。药柱长 $L = 660 \text{ mm}$, 外径 $R = 350 \text{ mm}$, 内径 $r = 20 \text{ mm}$, 包覆层两端包覆且认为是弹性体, 厚度均匀 $\delta = 2 \text{ mm}$ 。本研究只针对自由装填式药柱, 由于药柱几何结构对称, 考虑计算精度以及计算效率, 本文取八分之一建立三维计算有限元模型。共划分 10200 个四面体单元, 12978 个单元节点。其中网格如图 2 所示。

3.2 固体推进剂性能测试

推进剂材料属于高聚物的范畴, 其材料特性具有强烈的时间、温度依赖性。静态试验方法很难获得长期贮存过程中固体推进剂的材料参数, 而动态试验却具有快速和一次试验可获得较宽温度和频率范围的材料动态力学性能等优点。因此, 本文利用动态力学分析仪 DMA-Q800 对固体推进剂材料进行测试, 采用双悬臂梁测试系统, 用液氮冷却。

试验样品采用粒铸无烟改性双基推进剂, 尺寸为 $35.00 \text{ mm} \times 9.56 \text{ mm} \times 3.12 \text{ mm}$, 试验条件为扫描频

率: 1 Hz , 振幅: $10 \text{ }\mu\text{m}$, 温度范围: $-120 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测定推进剂的动态力学性能温度谱图如图 3 所示, 从图 3 中可看出该粒铸无烟改性双基推进剂的玻璃转化温度大约为 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

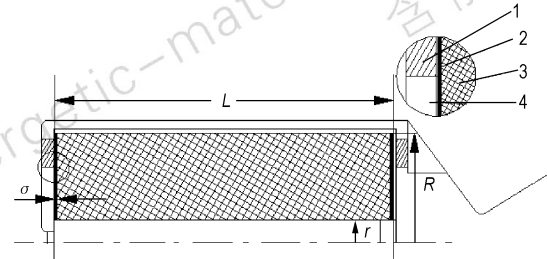


图 1 自由装填式装药结构示意图

1—支撑件, 2—包覆层, 3—薄柱, 4—发动机壳体

Fig. 1 Structure of free loading propellant

1—supporting part, 2—inhibitor,

3—solid propellant, 4—SRM shell

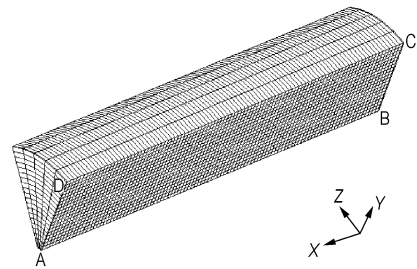


图 2 有限元网格图

Fig. 2 Finite element mesh

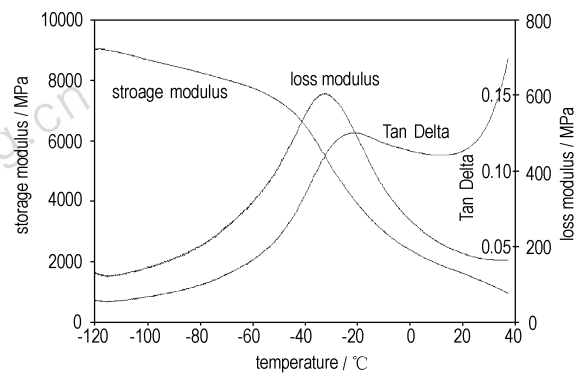


图 3 推进剂动态力学性能温度谱

Fig. 3 Dynamic property curves of propellant

另外, 试验样品尺寸不变, 当试验条件为扫描频率: $0.01 \sim 100 \text{ Hz}$, 振幅: $10 \text{ }\mu\text{m}$, 温度范围: $-60 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$, 间隔为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 得到不同温度下推进剂材料的动态储能模量与频率之间的关系, 根据线性粘弹性及热流变简单材料的假设, 将这些曲线平移成参考温度为 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的动态储能模量的主曲线(见图 4), 将图中的主曲线进行转化则能得到推进剂材料的静态模量。

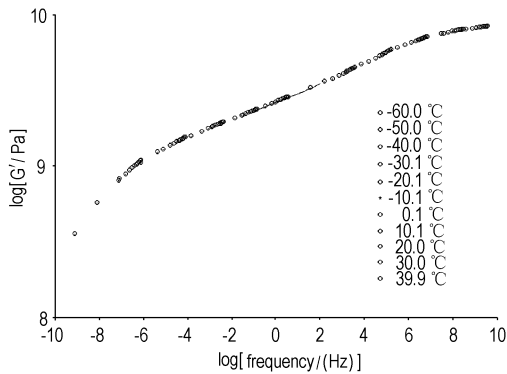


图4 动态储能模量主曲线

Fig. 4 Dynamic storage modulus curve of propellant

根据动静态实验的转换方法^[9,10],得到:

$$E(T, t) \approx 0.2817 \times \exp[-(0.108 + 0.0151 \lg t)] E'(\omega) \Big|_{\omega = 2\pi t} \quad (8)$$

由此得出推进剂应力松弛主曲线图(图5)。将主曲

线拟合成 prony 级数:

$$E(T, t) = E_e + \sum_{i=1}^n E_i \exp[-(t/\tau_i)] \quad (\text{MPa}) \quad (9)$$

其中,平衡模量 $E_e = 50 \text{ MPa}$, $\tau_i = 1 \times 10^{i-3}$ ($i = 1, 11$), τ_i 的单位为秒; E_i 的拟合值见表1。

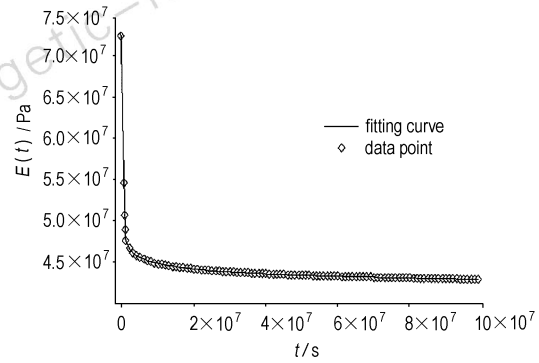


图5 应力松弛主曲线

Fig. 5 Master relaxation modulus curve of propellant

表1 推进剂模量的 prony 级数

Table 1 Parameters of prony progression of propellant

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E_i/MPa	5.63	5.09	5.00	4.95	4.25	3.22	4.36	-1.98	0.07	0.36	0.38

测试同时得到时间-温度转换因子随温度变化的曲线图(见图6),对数据 T 和 $\log \alpha_T$ 进行线性回归分析,得到粒铸无烟改性双基推进剂在参考温度为 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ (263 K) 时的水平位移因子为:

$$\log \alpha_T(T) = \frac{91.03(T - 263)}{469.2 + (T - 263)}$$

利用水平位移因子,可以方便地获得该粒铸无烟改性双基推进剂在贮存温度分别为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的材料特性。

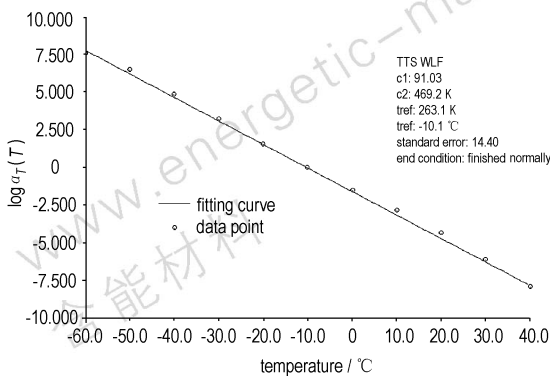


图6 转换因子曲线

Fig. 6 Shift factor curve

3.3 其它材料参数

在进行有限元分析计算中,采用推进剂和包覆层的其它材料参数列于表2。

表2 材料性能参数

Table 2 Parameters of materials

materials	ρ / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	ν	E / MPa	$[\sigma]$ / MPa ($50 \text{ }^\circ\text{C}$)	$[\varepsilon]$ / $\%$ ($50 \text{ }^\circ\text{C}$)
propellant	1840	0.49	-	0.75	64
inhibitor	1280	0.49	24.18	0.78	145.70

Note: ρ , density; ν , poisson's ratio; E , modulus; $[\sigma]$, tensile strength; $[\varepsilon]$, maximum elongation.

3.4 载荷及边界条件

自由装填式药柱在环境温度分别为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下垂直自由放置,药柱底端只约束轴向方向的自由度,另一端自由,认为只受自身重力作用,不考虑老化效应,贮存十年。认为药柱内外表面为应力自由边界,在药柱的对称面上施加相应的对称约束,法向位移为零,切向应力为零。

4 计算结果及分析

通过有限元数值模拟,自由装填式药柱在环境温

度分别为 50 ℃, 60 ℃, 70 ℃ 下经过十年贮存后, 药柱长度变短, 顶部端面向中心塌陷, 药柱外径变大。为判断药柱内孔在经十年贮存后的变形情况, 观察内孔 AB 边(见图 2) X 和 Y 方向上的变形曲线, X 方向代表药柱轴向方向, Y 方向代表药柱径向方向。计算结果如图 7 所示, 图 7a 中轴向方向变形均为负值, 药柱内孔轴向下沉约为 0.16 mm, 图 7b 中径向变形逐渐增加, 快到达底部(距离底部约 50 mm)后又转而减小, 这是由于底部存在包覆层限制了内孔增加, 影响了药柱内径继续增大的趋势。由于计算采用的改性双基推进剂模量较高, 因此变形量比较小, 只有 0.002 mm 左右, 可以认为药柱内径几乎不变。但若对于模量较低的推进剂, 自身重力对变形的影响会较为明显。所以自由装填式的装药结构并不适用于所有推进剂, 而采用该类粒铸无烟改性双基推进剂是比较合适的, 重力影响将不会导致装药的内弹道性能发生明显改变。

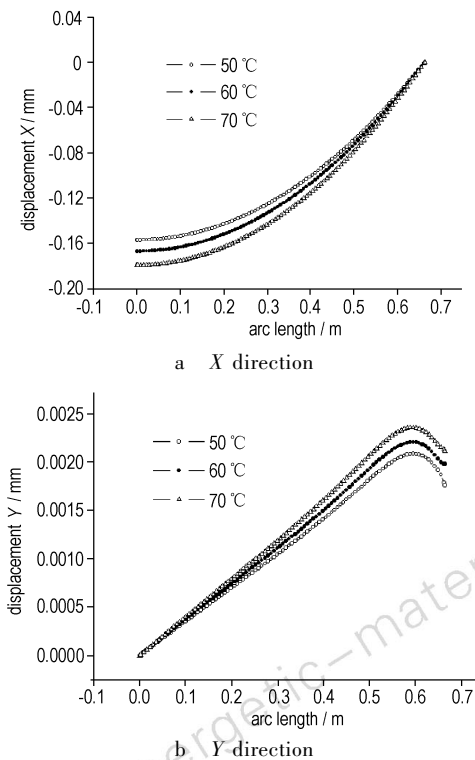


图 7 内孔变形曲线

Fig. 7 Deformation curves of inner bore of propellant

以环境温度为 50 ℃ 情况为例, 贮存十年后药柱最大位移出现在顶端内孔处, $U_{max} = 0.157$ mm。药柱最大的径向变形出现在药柱底端外表面, $Y_{max} = 0.039$ mm, 药柱最大的轴向下沉发生在药柱顶端内孔处, $X_{max} = 0.157$ mm。这种变形量不会影响整机装配, 但仍关心药柱与包覆层之间是否产生过大的应力从而

导致脱粘现象的发生, 计算得到药柱等效 von mises 应力、应变的最大值发生在药柱底端, 分别为 $\sigma_{eq,max} = 11.8$ kPa, $\varepsilon_{eq,max} = 0.05\%$ 。通过与表 2 进行对比可以得出: 重力影响下的药柱与包覆层之间的应力、应变值没有超过推进剂材料的许用极限, 因此不会导致脱粘和产生裂纹。

以药柱底部第 87 号网格节点为研究对象, 图 8 显示了该节点在 50 ℃, 60 ℃, 70 ℃ 环境温度下, 等效应力、应变随时间的变化情况。图 8 表明药柱在贮存过程中大约前 100 天内应力明显降低, 而应变明显增加。达到平衡状态后应力、应变基本不发生改变。另外, 图 8 也显示出了粘弹性材料所具有的应力松弛效应和蠕变特性。

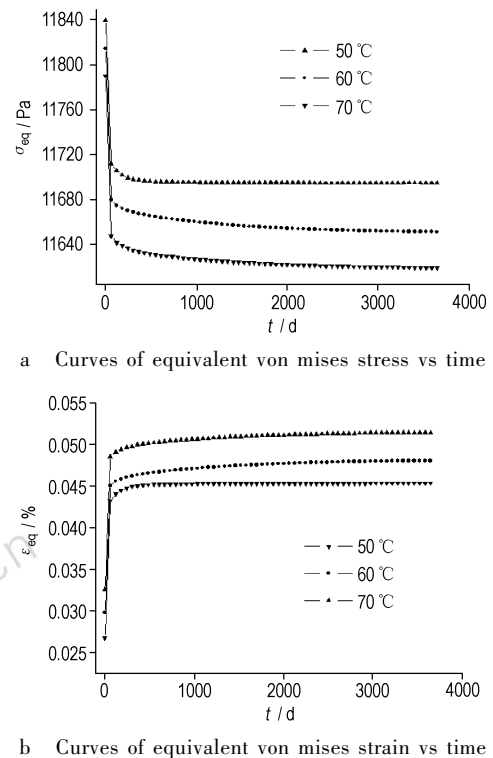


图 8 应力应变曲线

Fig. 8 Curves of stress vs strain

为了解自由装填式药柱在贮存期内达到平衡状态的时间尺度, 在各环境温度下, 分别选取 1 天, 1 个月, 半年, 1 年, 5 年, 10 年等贮存时间, 定义药柱变形量与总变形量之比为变形比率, 计算结果见表 3。由表 3 可以看出, 贮存温度与贮存时间对变形量都会存在影响, 相同贮存时间内, 环境温度为 50 ℃ 时的变形比率小于环境温度为 60 ℃ 和 70 ℃ 时的情况。综上所述, 当贮存期达到半年, 药柱变形比率可达到 90% 左右, 此时, 可认为已经基本达到平衡。因此, 可根据贮存半年的药柱变

形量大致推断出长期贮存后药柱的变形情况。

本文选取的是同种推进剂在不同贮存温度下的变形情况,其它材料参数(如密度、泊松比等)均采用相同数值,又由于推进剂材料模量会随温度变化,因此判断影响推进剂最终变形情况的主要参数是推进剂材料的

模量。将该粒铸无烟改性双基推进剂在不同温度下的平衡模量、轴向下沉量和外径增加量,以及它们的乘积列于表4,从表4可知在不同的贮存温度下推进剂材料的平衡模量与变形量的乘积基本保持不变,可以认为推进剂的平衡模量与最终变形量大致呈反比关系。

表3 变形比率与时间、温度的关系

Table 3 Relationship between deformation ratio, time and temperature

deformation ratio	one day	one month	half a year	one year	five years	ten years
50℃	68.3%	82.3%	87.7%	90.5%	97.7%	100%
60℃	69.0%	83.0%	89.1%	91.9%	98.0%	100%
70℃	74.0%	87.1%	95.2%	98.3%	99.9%	100%

表4 变形量与平衡模量的关系

Table 4 Relationship between deformation and balanceable modulus

temperature/℃	50	60	70
balanceable modulus/MPa	50	45	42
subsidence magnitude in the axis direction/mm	0.157	0.167	0.179
increase of outer diameter/mm	0.039	0.041	0.044
the product of balanceable modulus and subsidence magnitude	7.85	7.52	7.52
the product of balanceable modulus and increase of outer diameter	1.95	1.85	1.85

5 结论

(1) 结合使用动态力学分析仪,测试了改性双基推进剂的材料特性,通过大变形有限元计算得到自由装填式药柱在贮存期间的变形情况。药柱所承受自身重力导致药柱长度变短,药柱外径增大,内径几乎不变,重力对该型自由装填式药柱结构完整性影响不大。

(2) 自由装填式药柱在立式存放期间,在给定的环境温度下,在包覆层和药柱之间并不会产生很大的切应力,因此不会导致脱粘现象的发生。

(3) 计算结果表明,对于此类装药当贮存期超过半年,变形量已达到总变形的90%左右,可认为已基本达到平衡。

(4) 推进剂的材料参数松弛模量(柔量)是影响推进剂在贮存期内的变形量的主导因素。在满足推进剂工作性能的情况下,选用松弛模量大的推进剂将产生较小的变形,更易保持推进剂使用时的内弹道特性。

参考文献:

- [1] Francis E C, Ho S Y. Instrumented rocket motor service life program [R]. AIAA 95-1331.
- [2] I-shih Chang. Three-dimensional, adaptive, unstructured, mesh generation for solid propellant stress analysis [R]. AIAA 96-3256.
- [3] 田俊良,朱祖念,杜建科,等. 复合材料壳体发动机推进剂药柱立式贮存应力分析[J]. 固体火箭技术,2003,26(4): 34-37.
TIAN Jun-liang, ZHU Zu-nian, DU Jian-ke, et al. Stress analysis of

propellant grain loaded in composite case motor under vertical storage [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(4): 34-37.

- [4] 邢耀国,马银民,董可海. 用长期贮存定期检测法预测药柱使用寿命[J]. 推进技术,1999,20(5): 39-43.
XING Yao-guo, MA Yin-min, DONG Ke-hai. Prediction of service life of storage grain using periodical check method [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20(5): 39-43.
- [5] Gerhard Reeling Brouwer, Huub Keizers. Aging in composite propellant grains [R]. AIAA 2004-4058.
- [6] F Lillo, B D'Andrea, G Marcelli. Long term aging of aerospace and tactical SRM experimental study [R]. AIAA 2001-3284.
- [7] 冯志刚,周建平. 长期贮存的固体火箭发动机药柱温度应力分析 [J]. 推进技术,1994,6: 42-49.
FENG Zhi-gang, ZHOU Jian-ping. The thermal stress of solid rocket motor grain in storage [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, 6: 42-49.
- [8] 李亚智,赵美英,万小鹏. 有限元法基础与程序设计 [M]. 北京: 科学出版社,2004.
- [9] 赵伯华,沈庭芳,沈月萍. 动态力学实验诊断应力松弛模量的研究 [J]. 北京理工大学学报,1995,15(8): 339-343.
ZHAO Bo-hua, SHEN Ting-fang, SHEN Yue-ping. Study to diagnose stress relaxation modulus on the basis of dynamic mechanics experiment [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(8): 339-343.
- [10] 沈庭芳,高鸣,赵伯华. 应力松弛模量与复模量转换的工程计算方法 [J]. 兵工学报,1995,3: 40-44.
SHEN Ting-fang, GAO Ming, ZHAO Bo-hua. Engineering methods for the transform inversion of stress relaxation modulus and complex modulus [J]. *Acata Armamentarii*, 1995, 3: 40-44.

Deformation Analysis of Free Loading Propellant in Storage

YU Yang^{1,2}, FAN Hong-yu², WANG Ning-fei², ZHANG Ping²

(1. Electromechanics and Materials College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. School of Mechano-Electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Three-dimensional viscoelastic large deformation incremental constitutive equation was derived based on Total Lagrangian method. From materials property testing of composite modified double base (CMDB) propellant by dynamic mechanical analyzer (DMA), deformation, equivalent von mises stress and strain of free loading propellant in storage were obtained. The results show that the subsidence magnitude of solid propellant in the axis direction is about 0.16 mm. Outer diameter increases 0.04 mm and inner diameter is nearly unchanged. Stress between solid propellant and binder is about 11.8 kPa, which will not lead to dewetting. Balanceable time of the free loading propellant in long-term storage is about half a year. Thus the deformation of the free loading propellant grains in storage can be deduced by that of propellant stored for more than half a year.

Key words: aerospace propulsion theory and engineering; free loading propellant; storage; viscoelasticity; dynamic mechanical analyzer (DMA)

(上接 520 页)

The Hydrus Enthalpy of NTO^-

ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, XU Si-yu, GAO Hong-xu, YI Jian-hua

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Based on the literature data of the enthalpies of solution in water, $\Delta_{\text{sol}}H_m^0$, lattice enthalpy, ΔH_L^0 , lattice energy, ΔU_L^0 for the complexes of the lanthanide metals with 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), $M(\text{NTO})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$, $n = 3, m = 7$; $M = \text{Y}, \text{Yb}$, $n = 3, m = 6$; $M = \text{Dy}, \text{Tb}$, $n = 3, m = 5$; $M = \text{Nd}$, $n = 3, m = 8$), standard enthalpies of formation, $\Delta_f H_m^0(M^{n+}, \text{aq}, \infty)$, $\Delta_f H_m^0(M^{n+}, \text{g})$, $\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$, $\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$, $\Delta_f H_m^0(\text{NTO}^-, \text{aq}, \infty)$, $\Delta_f H_m^0(\text{NTO}^-, \text{g})$ and hydrus enthalpy of M^{n+} , $\Delta_h H_m^0(M^{n+})$, the hydrus enthalpy of NTO^- , $\Delta_h H_m^0(\text{NTO}^-)$ was estimated as $-(153.73 \pm 0.21) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: physical chemistry; NTO^- ; hydrus enthalpy

(上接 523 页)

斯蒂芬酸在 DMF 中的热化学和热动力学性质研究

曹允玲, 杨 利, 张同来, 张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 应用微热量热仪测定了斯蒂芬酸(TNR)在溶剂 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中不同浓度(b)时的溶解焓, 用计算机拟合的方法求得计算该物质溶解焓($\Delta_{\text{sol}}H$)的经验公式($\Delta_{\text{sol}}H = -14.392 - 988.6b + 34.992b^{1/2}$)。由此得到了该物质的标准摩尔溶解焓($\Delta_{\text{sol}}H_m^0 = -14.392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 并分别推导出了 TNR 的相对表观摩尔焓、相对偏摩尔焓以及配合物的稀释焓的经验公式。同时, 对 TNR 溶液反应的动力学进行了研究, 通过分析热流对时间的曲线图, 确定了该溶解反应的速率常数为 $1.632 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 反应级数为 0.6158。

关键词: 物理化学; 热化学性质; 热动力学性质; 斯蒂芬酸 (TNR); 微热量热法

中图分类号: O642; TJ55

文献标识码: A