

# 硝酸溶液的超声研究

刘 镇 清

(同济大学声学研究所, 上海 200092)

1994 年 12 月 5 日收到

**摘要** 用自动化脉冲回波声速测量仪测量了重量百分比浓度范围为 20% ~ 99% 的硝酸在不同温度时的超声波速度。计算得诸如摩尔声速、声阻抗、绝热压缩系数、分子间自由程以及纯  $\text{HNO}_3$  液体的声速等参数, 另外还推算出超额声速、超额摩尔体积、超额绝热系数、超额分子间自由程等参数。结果显示, 随着硝酸浓度的增加, 溶液中的离子间相互作用可能存在着先增加尔后又减小的现象。

## Ultrasonic study of nitric acid

LIU Zhenqing

(Institute of Acoustics, Tongji University, Shanghai 200092)

Received Dec. 5, 1994

**Abstract** Ultrasonic velocity has been measured using an automatic pulse-echo velocimeter at various temperatures in nitric acid at various concentrations ranging from 20 to 99 per cent of weight. The various parameters, such as molar sound velocity, specific acoustic impedance, adiabatic compressibility, intermolecular free length for the solution and the ultrasonic velocity of pure nitric acid, have been computed from the measurement results. Excess ultrasonic velocity, excess molar volume, excess adiabatic compressibility and excess intermolecular free length have also been calculated. The results show that with increasing concentration of nitric acid the strength of ion-ion interaction in the solution may increase to a maximum and then decreases.

## 一、引 言

用超声波研究气体、液体及固体热力学特性的工作国内外很早就已开展, 用超声波方法还能了解介质的分子动力学性质, 进而形成了独特的分子声学研究领域。本世纪五十年代至六十年代国内外声学工作者曾投入很大热情研究液体、混合液的热力学与分子声学性质<sup>[1-3]</sup>, 直至近十余年仍不断出现有关的研究报道<sup>[4-11]</sup>。

作者在近几年结合化工生产液浓度的超声检测研究<sup>[12,13]</sup>, 对若干化学溶液进行了声速测定与研究<sup>[14,15]</sup>。本文报道了用声速方法研究硝酸溶液的声学与热力学特性, 溶液的浓度范围为 0 ~ 99%(重量百分比)。文中给出了硝酸溶液的声速、声阻抗、绝热压缩系数、摩尔声速 (molar sound velocity)、分子间自由程 (intermolecular free length) 等参数与溶液浓度关系曲线及其随温度变化的演化过程, 计算了与溶液结构、溶液内部分子或离子间相互作用有关的超额绝热压缩系数 (excess adiabatic compressibility)、超额摩尔体积 (excess molar volume)、超额声速 (excess

ultrasonic velocity)、超额分子间自由程 (excess intermolecular free length) 与浓度、温度的关系, 还推算了纯硝酸的声速。

有关强酸、强碱溶液的超声研究国内外早在六十年代初曾开展过, 其中包括硫酸、盐酸及氢氧化钠水溶液等的声速及其相关性质<sup>[2]</sup>, 但选择的浓度范围大多较低 (重量百分比浓度 < 30%), 且由于声速测量精度不够高, 数据离散性也较大。本文则在几乎全浓度范围对硝酸溶液进行研究, 所给出的若干有趣的结果对加深了解该强酸溶液的微观结构及其物理、化学特性提供了许多有用的信息。

## 二、若干计算公式

在已知溶液声速  $c$ 、密度  $\rho$  的条件下, 其绝热压缩系数  $\beta_s$  为:

$$\beta_s = \rho^{-1} c^{-2} \quad (1)$$

溶液的声阻抗  $Z$  为:

$$Z = \rho c \quad (2)$$

溶液分子间自由程  $L_f$  则表示为:

$$L_f = K \rho^{-1/2} c^{-1} \quad (3)$$

其中  $K$  是与温度有关的 Jacobson 常数<sup>[16]</sup>。摩尔声速由下式给出:

$$R = \overline{M} \rho^{-1} c^{1/3} \quad (4)$$

上式中的  $\overline{M}$  是溶液的平均摩尔质量, 对二元混合液, 它可由下式计算:

$$\overline{M} = \frac{(x_1 M_1 + x_2 M_2)}{(x_1 + x_2)} \quad (5)$$

这里,  $M_1$ 、 $M_2$  与  $x_1$ 、 $x_2$  分别为混合液中两种纯净液体的摩尔质量与所占的摩尔分数。

本文作者计算了四种超额系数, 即: 超额声速  $c^E$ 、超额绝热压缩系数  $\beta_s^E$ 、超额分子间自由程  $L_f^E$  和超额摩尔体积  $V^E$ , 它们分别由下列公式计算

$$c^E = c_{\text{mix}} - (x_1 c_1 + x_2 c_2) \quad (6)$$

$$\beta_s^E = (\beta_s)_{\text{mix}} - (x_1 \beta_{s1} + x_2 \beta_{s2}) \quad (7)$$

$$L_f^E = (L_f)_{\text{mix}} - (x_1 L_{f1} + x_2 L_{f2}) \quad (8)$$

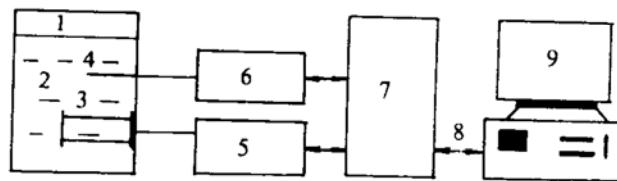
$$V^E = V_{\text{mix}} - (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad (9)$$

式中,  $c_{\text{mix}}$ 、 $(\beta_s)_{\text{mix}}$ 、 $(L_f)_{\text{mix}}$ 、 $V_{\text{mix}}$  分别为混合液的声速、绝热压缩系数、分子间自由程及摩尔体积,  $c_1$ 、 $c_2$ 、 $\beta_{s1}$ 、 $\beta_{s2}$ 、 $L_{f1}$ 、 $L_{f2}$  与  $V_1$ 、 $V_2$  分别为两种纯液体的声速、绝热压缩系数与分子间自由程与摩尔体积, 摩尔体积由  $V = M \rho^{-1}$  得到。这里,  $\text{H}_2\text{O}$  的声速数据取自文献<sup>[17]</sup>, 并计算得到它的  $\beta_s$  与  $L_f$ ; 供本文计算用的不同浓度硝酸的密度数据取自文献<sup>[18]</sup>。纯  $\text{HNO}_3$  液体的声速是作者推算出的, 并以此计算出其相应的  $\beta_s$  与  $L_f$ 。

## 三、测量实验设置

本文所用的声速温度测量系统是自行设计研制的, 该系统的原理见图 1。超声波探头用耐酸的不锈钢做外壳, 超声纵波晶片的频率为 2.3 MHz, 探头的反射板距发射超声波的透射窗距离为

150 mm  $\pm$  0.01 mm, 详细的探头结构见文献 [19]。声速测量采用脉冲回波计数法, 选择第一次回波到第二次回波测量时间间隔, 由于采取了过零检测统计平均技术, 该部分的声时测量精度达 1 ns<sup>[20]</sup>。造成声速测量误差的因素主要有两方面, 1) 声程测量误差; 2) 声波衍射造成的声时测量误差。本文中声程为两倍的反射板到透射窗距离, 这一距离是在 20  $^{\circ}$ C 时测得的, 在温度变化时还存在热胀冷缩现象, 在计算声程时预先对热膨胀进行了修正。声速衍射修正采用文献 [21] 的方法。进行上述修正后, 本系统的声速测量精度优于  $10^{-4}$ 。温度传感器为金属铂电阻 (100  $\Omega$ ) 传感器, 温度测量系统也是自行研制的, 测量精度为 0.1  $^{\circ}$ C。



- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1. 测试容器   | 2. 被测溶液   |
| 3. 超声波探头  | 4. 温度传感器  |
| 5. 声速测量单元 | 6. 温度测量单元 |
| 7. 单片机系统  | 8. 串行口    |
| 9. PC 机系统 |           |

图 1 溶液声速、温度测量系统

声速、温度测量单元在 MCS-51 单片机系统控制下不断连续、自动测量, 测量结果通过串行口送 PC 机系统, 有关的测量数据整理运算则在 PC 机中完成。

测试容器由玻璃制成, 测试时首先将一级品质的高浓度硝酸倒入容器并加热, 尔后用石棉将容器包住, 使硝酸十分缓慢地降温, 减少测量相对温度变化的滞后效应。在此过程中搅拌器必须不停地搅拌, 使溶液的温度保持在空间上各处的均匀性, 保证测量的准确性。微机系统最初不断读温度测量数据。当硝酸液体温度降至 57  $^{\circ}$ C 时开始每隔 0.1  $^{\circ}$ C 计录一次声速、温度值, 并存盘。这样从高温 (55  $^{\circ}$ C) 到低温 (10  $^{\circ}$ C) 记录一种浓度硝酸的声速、温度曲线大约需十小时。

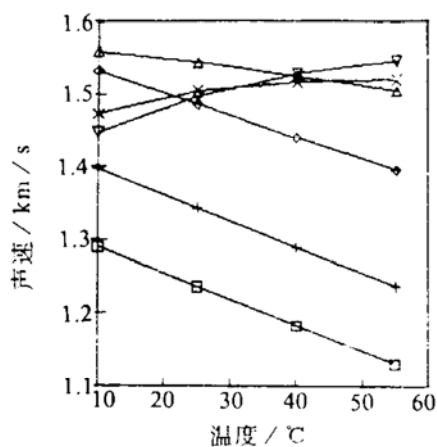
测试完一种浓度硝酸数据后, 在容器中加入适量的蒸馏水, 进行稀释, 再对该浓度溶液进行声速、温度关系数据测量。在每种浓度测量前后用氢氧化钠中和滴定法对硝酸的实际浓度作标定, 经过 10 次滴定、取平均便得到该硝酸的浓度值。在本实验中, 作者将硝酸看作理想的  $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的二元混合物, 滴定得  $\text{HNO}_3$  的比例后, 其余便认为是  $\text{H}_2\text{O}$ 。测试的硝酸最高浓度为 99% (重量百分比, 下同), 在浓度小于 90% 以前每隔 1% 的浓度值测量一组声速-温度曲线; 浓度小于 90% 后每隔 2% 的浓度值测量一组声速-温度曲线, 作者测试的最低浓度为 20%。这样, 我们就获得了大量的、不同浓度硝酸的声速与温度关系数据。为了对比, 作者用本系统测量了蒸馏水 (可认为是纯  $\text{H}_2\text{O}$ ) 的声速-温度关系。

## 四、结果与讨论

测量得到的不同浓度硝酸的声速随温度变化的曲线见图 2, 其中还给出了蒸馏水的声速与温度关系。图 2 显示, 较高浓度硝酸与绝大多数液体一致 (除水外), 其声速随温度的增加几乎呈线性的减少; 直到重量百分比浓度为 40% 时, 硝酸的声速-温度变化关系开始出现微小的非线性, 这显然是受到了水的声速-温度关系影响; 当浓度进一步降至 20% 时, 硝酸的声速-温度变化关系曲线才与蒸馏水有些近似。从中可以了解到,  $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  混合时,  $\text{HNO}_3$  对声速-温度关系趋势的影响较  $\text{H}_2\text{O}$  大得多, 即使  $\text{HNO}_3$  的浓度为 40% (对应于摩尔分数为 0.16) 时混合液的声速-温度关系与 99% 的硝酸差不多。

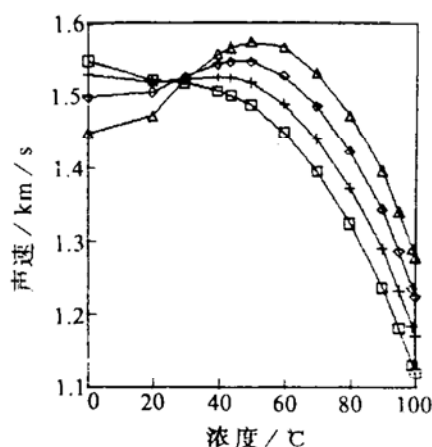
再从图 3 所示的另一个侧面进行考察, 这里给出的是不同温度时硝酸声速随浓度变化的关系。这些曲线十分引人注目, 当温度较低时 (10  $^{\circ}$ C 与 25  $^{\circ}$ C) 声速在浓度为 50% 附近有极大值; 而温度升高后这种极值现象逐渐消退; 这预示着: 溶液内部存在的某种异常作用在温度较低时得到进一步加强, 后面作者将会对这种作用进行讨论。当硝酸浓度较高时 (浓度 > 80%), 无论在本

文所示的哪一点温度上, 硝酸的声速-温度关系呈较好的线性关系, 作者以此为依据将图 3 所示曲线从 99% 的硝酸声速线性外推, 得到纯  $\text{HNO}_3$  液体的声速。表 1 给出了纯  $\text{HNO}_3$  液体在不同温度时的声速。化工厂实际生产的硝酸浓度大多较高, 这就为超声波声速方法在线或离线实时测量硝酸浓度提供了可能性 [4,5]。



□: 99%    +: 90%    ◇: 70%  
○: 40%    ×: 20%    ▽: 蒸馏水

图 2 不同重量百分比浓度时硝酸  
声速与温度关系声速



□: 55 °C    +: 40 °C  
◇: 25 °C    △: 10 °C

图 3 不同温度时硝酸  
与浓度关系

表 1 纯  $\text{HNO}_3$  液体声速

| 温度 (°C)  | 55     | 40     | 25     | 10     |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| 声速 (m/s) | 1119.6 | 1171.1 | 1223.9 | 1277.5 |

利用测得的数据计算了不同温度时硝酸溶液的声阻抗  $Z$ 、绝热压缩系数  $\beta_s$  与  $\text{HNO}_3$  所占摩尔分数的关系 (见图 4、图 5)。受硝酸声速-浓度关系影响, 不同温度的声阻抗  $Z$  随浓度变化时都出现了极大值, 而不同温度绝热压缩系数  $\beta_s$  则出现极小值。 $\beta_s$  有极小值说明液体内部的相互作用力在极小值附近得到加强, 使得液体的可压缩性变差。作者再用测得的原始数据计算得溶液的摩尔声速  $R$ 、分子间自由程  $L_f$  与硝酸浓度 ( $\text{HNO}_3$  的摩尔分数, 下同) 的关系 (见图 6、图 7), 以期从另一侧面获得有关该溶液微观结构状态的进一步信息。 $R$  随浓度的变化几乎呈线性, 随浓度的增加而增加, 这与绝大多数二元混合液类似 [1], 且各温度点的  $R$  变化曲线几乎重叠, 从这一关系图上没有发现异常现象。再来观察  $L_f$  曲线的形态,  $L_f$  曲线的形状与  $\beta_s$  曲线相差不大,  $L_f$  也在  $\text{HNO}_3$  摩尔分数为 0.2 ~ 0.3 区间有极小值, 它进一步证实硝酸溶液在这一浓度区间的分子或离子间的作用力最强。这种作用力的增强虽没有在宏观上引起溶液密度增大 (硝酸溶液密度与浓度几乎呈线性关系 [19]), 但已使溶液中分子间的自由程变小, 溶液的可压缩性变差。

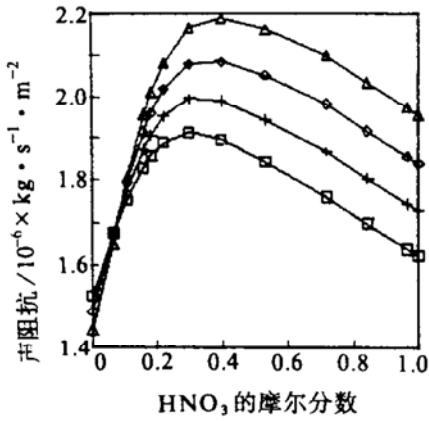
作者再计算了硝酸的超额摩尔体积  $V^E$ 、超额声速  $C^E$ 、超额绝热压缩系数  $\beta_s^E$  以及超额分子间自由程  $L_f^E$ , 它们分别由图 8 ~ 图 11 给出。在整个浓度区间,  $V^E$ 、 $\beta_s^E$  及  $L_f^E$  都为负值, 而  $C^E$  为正值, 这说明溶液内部存在强相互作用 [1]。对普通的有机二元混合液, 可以认为相互作用是两组份分子之间的相互作用, 但作者认为, 对于硝酸这种强电解质溶液则可能是离子间相互作用起了主导作用。

我们知道, 稀硝酸溶液中的  $\text{HNO}_3$  可认为已接近全部电解成  $\text{H}^+$  与  $\text{NO}_3^-$  两种离子, 但随着浓度的增加电解成  $\text{H}^+$  与  $\text{NO}_3^-$  两种离子的  $\text{HNO}_3$  的比例会明显降低。而离子浓度高时, 离子间相互吸引作用很强, 这会影响离子自由活动的程度 [22]。可以认为, 硝酸溶液的浓度越大, 单位体积内离子数目越多, 离子间的牵制作用越强, 离子活动的自由度越小, 电解数降低; 受这两种效

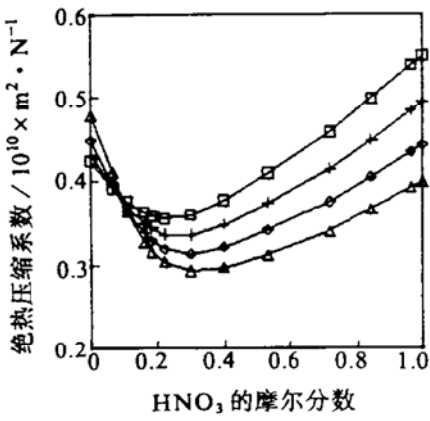
应的影响，当硝酸的浓度大到一定程度后再增大，则会造成单位体积内实际离子数的降低。这一现象反映在本文的超声研究中，出现当硝酸溶液中  $\text{HNO}_3$  的摩尔分数达到  $0.2 \sim 0.3$  时， $\beta_s$ 、 $L_f$  都有最小值，即体现了溶液内离子间相互作用达到最强；而硝酸的浓度进一步升高，则这种离子间相互作用逐步减弱。考察  $V^E$ 、 $C^E$ 、 $\beta_s^E$  及  $L_f^E$ ，也能发现硝酸溶液在  $\text{HNO}_3$  的摩尔分数为  $0.2 \sim 0.3$  时溶液内部的微观相互作用最强。

再来研究温度对这种溶液的影响。图 3 显示了温度较高时 ( $55^\circ\text{C}$ ) 声速极值现象已不明显了；而图 9 给出的  $C^E$  进一步证实：温度高时超额声速数值较低温时小得多，甚至在  $\text{HNO}_3$  的摩尔分数大于  $0.7$  后出现负值。这些结果说明，温度高时硝酸溶液中离子的活动自由程度增加，低温时离子间的相互牵制作用得到增强。这点从图 10、图 11 所示的  $L_f^E$  及  $\beta_s^E$  变化上也可看出。需说明的是，作者这里强调溶液内离子间相互作用，但并不排除还可能其它微观作用力在其中的贡献。实际上，水是一种强极性液体，分子间的吸引力 (主要是氢键) 很强<sup>[22]</sup>。 $\text{HNO}_3$  溶于水后电解出的氢离子 ( $\text{H}^+$ ) 将在一定程度上加强水中氢键作用力。

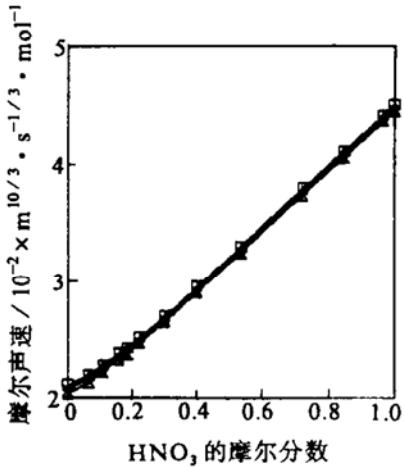
相对  $C^E$ 、 $L_f^E$  及  $\beta_s^E$ ，图 8 给出的  $V^E$  受温度的影响较小，这也说明温度对微观作用的影响较少表现在诸如摩尔体积这样的宏观参数上，这从一个侧面说明超声波方法是研究溶液微观性质的一种良好手段。



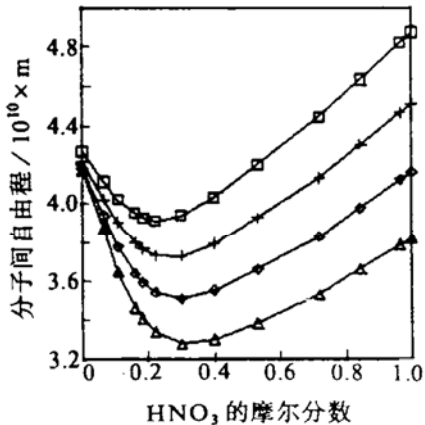
□:  $55^\circ\text{C}$     +:  $40^\circ\text{C}$     ◇:  $25^\circ\text{C}$     Δ:  $10^\circ\text{C}$   
图 4 声阻抗与浓度关系



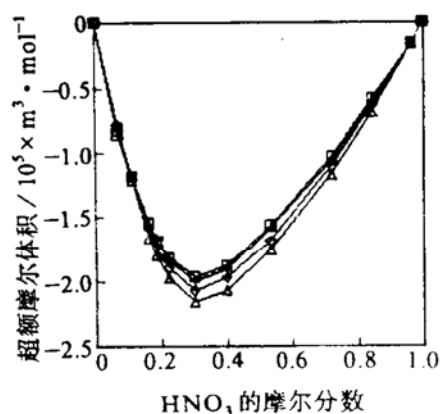
□:  $55^\circ\text{C}$     +:  $40^\circ\text{C}$     ◇:  $25^\circ\text{C}$     Δ:  $10^\circ\text{C}$   
图 5 绝热压缩系数与浓度关系



□:  $55^\circ\text{C}$     +:  $40^\circ\text{C}$     ◇:  $25^\circ\text{C}$     Δ:  $10^\circ\text{C}$   
图 6 摩尔声速与浓度关系

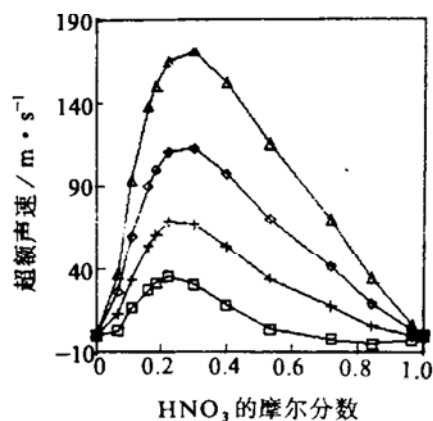


□:  $55^\circ\text{C}$     +:  $40^\circ\text{C}$     ◇:  $25^\circ\text{C}$     Δ:  $10^\circ\text{C}$   
图 7 分子间自由程与浓度关系



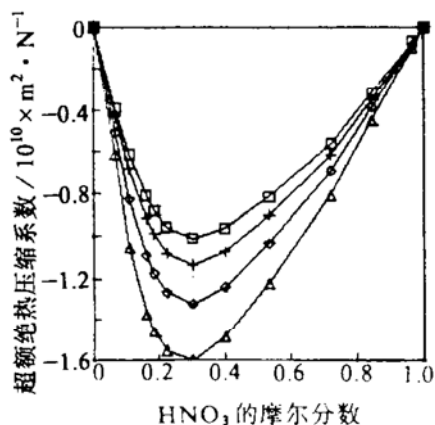
□: 55 °C    +: 40 °C    ◇: 25 °C    Δ: 10 °C

图 8 超额摩尔体积与浓度关系



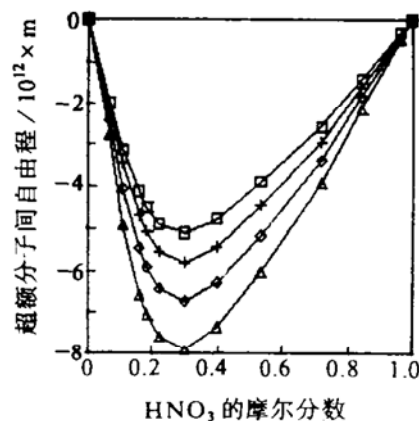
□: 55 °C    +: 40 °C    ◇: 25 °C    Δ: 10 °C

图 9 超额声速与浓度关系



□: 55 °C    +: 40 °C    ◇: 25 °C    Δ: 10 °C

图 10 超额绝热压缩系数与浓度关系



□: 55 °C    +: 40 °C    ◇: 25 °C    Δ: 10 °C

图 11 超额分子间自由程与浓度关系

## 五、结束语

用超声波研究硝酸溶液表明,当硝酸溶液浓度在一定范围内,溶液内部的某种微观作用力达到最大,作者认为这种作用力可能主要是离子间的相互作用及氢离子释放加强水中氢键作用引起的。声速随浓度变化出现极大值预示着这种溶液是一种很强的相互作用液体,作者在测量其它强酸、强碱时也发现类似现象。本文从一个侧面观察了硝酸这种强电解质的某些微观与宏观特性在声学及热力学等参数上的表现。作者运用超声波研究硝酸溶液得到的认识还只是初步的,有关强电解质溶液微观实质的理论还有待深入研究,本文的结果将为有关的研究提供有用的信息。

## 参 考 文 献

- [1] Nozdrev V F. The use of ultrasonics in molecular physics, London, Pergamon Press LTD., 1965.
- [2] Mason W P. Physical acoustics, Vol II —Part A. Academic Press, 1965.
- [3] 魏荣爵、张淑仪. 超声波在乙酸乙酯和乙酸甲酯中的弛豫吸收, 物理学报, 1962, 18: 298 ~ 303.

- [4] 冯 若. 聚丙烯酰胺水溶液的超声研究, 物理学报, 1980, **29**: 940 ~ 945.
- [5] 张俊杰. 弱相互作用二元混合液中的声速计算, 声学学报, 1985, **10**: 190 ~ 197.
- [6] Wang Jin, Feng Ruo (冯 若). Ultrasonic velocity of aqueous solutions of amino acids, *Ultrasonics*, 1990, **28**: 37 ~ 39.
- [7] Chen S H, Lai C C, Rouch J. Hypersonic sound velocities in aqueous salt solutions, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**: 5080 ~ 5087.
- [8] Bhatti S S, Virk J S, Singh D P. Ultrasonic studies of molecular association in benzene, chloribenzene, toluene and their binary mixtures, *Acustica*, 1982, **50**: 291.
- [9] Srivastava A P. Evaluation of sound velocity in binary mixtures of electrolytes, *Acoustics Letters*, 1986, **9**: 181 ~ 187.
- [10] Rout B K, Chakracortty V, Samal K. Ultrasonic study of the commercial extractant dodecylamine in its binary mixtures, *Acoustics Letters*, 1994, **17**: 203 ~ 207.
- [11] Tandon S P, Gambhir S. Ultrasonic studies in aqueous solutions of rare earth nitrates, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1990, **88**: 1837 ~ 1841.
- [12] 刘镇清. 化工生产液浓度超声检测研究, 同济大学声学专业学位论文, 1990.
- [13] 刘镇清, 魏墨鑫. 超声波双氧水浓度在线检测仪, 仪器仪表学报, 1994, **15**: 49 ~ 54.
- [14] 刘镇清, 魏墨鑫. 过氧化氢水溶液的超声研究, 化学物理学报, 1994, **7**: 59 ~ 63.
- [15] 刘镇清. 乙醇-水混合液的声速与浓度关系及其热力学特征, 同济大学学报, 1996, **24**(2): 183 ~ 188.
- [16] Jacobson B. Ultrasonic velocity in liquids and liquid mixtures, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**: 927 ~ 928.
- [17] 魏墨鑫. 超声工业测量技术, 上海人民出版社, 1977.
- [18] 张受谦. 化学手册, 山东科学技术出版社, 1986.
- [19] 刘镇清, 魏墨鑫. 一种超声波液体浓度传感器的研制, 传感技术学报, 1994, **7**: 5 ~ 9.
- [20] 刘镇清. 一种高精度超声波声速自动测量仪, 应用声学, 1994, **13** (1): 29 ~ 32.
- [21] Khimunin A S. Numerical calculation of the diffraction corrections for precise measurement of ultrasonic phase velocity, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1975, **32**: 192 ~ 200.
- [22] 杨子超. 基础无机化学理论, 陕西人民出版社, 1985.