

硫酸水溶液的超声研究

刘镇清

(同济大学声学研究所, 上海 · 200092)

本文研究了硫酸水溶液的超声波特性和特性。用脉冲回波法在 0~75 温度范围测量了不同浓度硫酸的声速, 并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 H_2SO_4 液体的声速等参数, 另外还推算出过量声速、过量绝热系数、过量分子间自由程

Ultrasonic study of sulphuric acid in water

LIU Zhenqing

(Institute of Acoustics, Tongji University, Shanghai · 200092)

In this paper, an ultrasonic study has been made of the state of sulphuric acid in water. Ultrasonic velocity of sulphuric acid in water as a function of concentration has been measured using pulse-echo method in the temperature range 0~75 and various parameters such as molar sound velocity, specific acoustic impedance, adiabatic compressibility, intermolecular free length for the solution and the ultrasonic velocity of pure sulphuric acid have been computed from the measurement results. Excess ultrasonic velocity, excess adiabatic compressibility and excess intermolecular free length have also been calculated.

1 引言

较早人们就很重视用超声波进行液体的分子物理及其相关性质的研究工作^[1], 直到近期仍有不少的报道^[2-4]。现在人们较感兴趣的非线性声学参量是研究液体性质的很好手段, 在许多情况下它能较常规的超声波声速更多地反映各种特性。而以往常用的超声波速度具有测量简单, 工业化应用背景强的优点。近几年, 作者结合声速方法在混合液分析中的应用, 研制了较完整的工业生产在线检测及实验室分析的超声波测量系统及仪器^[5-7], 并以此对硫酸溶液进行了实验测量。

成品硫酸可看作为 H_2SO_4 与 H_2O 组成的较理想的二元混合物。人们对这种溶液的密度、粘度、表面张力、比热、电导率等物理性质已做过较多的研究与实验测定。五、六十年代, 国外对它的声学特性以及分子间的相互作用等微观性质也作了不少的研究。本文则更精密地测量了硫酸的超声波速度与温度、浓度关系, 给出了该溶液的绝热压缩系数、分子间自由程、摩尔声速、特性声阻抗以及过量声速、过量绝热压缩系数、过量分子间自由程等随温度、浓度

变化的演化过程, 还推算了纯 H_2SO_4 液体的声速。

2 实验部分

实验包括测量不同浓度硫酸在不同温度下的声速。声速测量采用一种高精度的脉冲回波计数测量方法^[8], 整体的声速、温度测量系统及超声探头可参见文献[6、7]。超声探头的中心频率约 3MHz, 声速测量精度优于 0.5×10^{-4} , 温度测量精度为 0.01。

硫酸试样用市场所售浓度为 99% 的浓硫酸。测量时首先将测试容器中的溶液加热至 80 附近, 再让其缓慢降温, 为减少测量相对于温度变化带来的滞后效应, 降温的速度约每小时 7~8, 且在整个过程中不断用搅拌器搅拌溶液, 使其温度保持在空间上各处均匀, 保证测量的准确性。微机控制的测量系统在整个过程中不断将数据自动记录、存盘。当一次测量结束后, 在硫酸溶液中加入适量的蒸馏水稀释, 再对该浓度溶液进行声速、温度关系数据测量。如此不断稀释、再测量, 便得到硫酸溶液的浓度、声速、温度关系。在每种浓度测量前后用氢氧化钠中和滴定法对硫酸的实际浓度作标定。在本实验中, 作者将硫酸看作理想的 H_2SO_4 与 H_2O 的二元混合物, 滴定得

H₂SO₄ 的比例后,其余便认为是 H₂O。供本文计算用的不同浓度硫酸的密度数据取自文献[9]。

3 计算公式

若已知溶液声速 c 、密度 ρ , 则其绝热压缩系数为: $\beta_s = -1/c^2$, 溶液的特性声阻抗: $Z = \rho c$, 其分子间自由程为:

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

其中 K 是与温度有关的 Jacobson 常数^[10]。摩尔声速: $R = \bar{M}^{-1} c^{1/3}$, 式中 \bar{M} 是溶液的平均摩尔质量, 对二元混合液可由下式计算。

$$\bar{M} = (x_1 M_1 + x_2 M_2) / (x_1 + x_2) \quad (2)$$

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。

作者计算了 3 种逾量系数, 即逾量声速 c^E 、逾量绝热压缩系数 β_s^E 、逾量分子间自由程 L_f^E , 它们分别由下列公式计算:

$$c^E = c_{\text{mix}} - (x_1 c_1 + x_2 c_2) \quad (3)$$

$$\beta_s^E = (\beta_s)_{\text{mix}} - (x_1 \beta_{s1} + x_2 \beta_{s2}) \quad (4)$$

$$L_f^E = (L_f)_{\text{mix}} - (x_1 L_{f1} + x_2 L_{f2}) \quad (5)$$

$c_{\text{mix}}, (\beta_s)_{\text{mix}}, (L_f)_{\text{mix}}$ 分别为混合液的声速、绝热压缩系数、分子间自由程, $c_1, c_2, \beta_{s1}, \beta_{s2}$ 与 L_{f1}, L_{f2} 分别为两种纯液体的声速、绝热压缩系数与分子间自由程。

4 结果与讨论

图 1 给出了不同温度下, 硫酸声速 c 与重量百分比浓度 W 的关系。该图显示, 当温度为 0~25 时, 硫酸浓度在 40%~70% 区间声速有较大的值, 在其两端(低浓度区与高浓度区)的声速值则迅速下降; 当温度升高至 75 时, 声速随浓度变化大致呈单调下降趋势。本文的结果与先前的测量结果^[1] 基本相符, 但测量精度高, 反映的现象更明确。

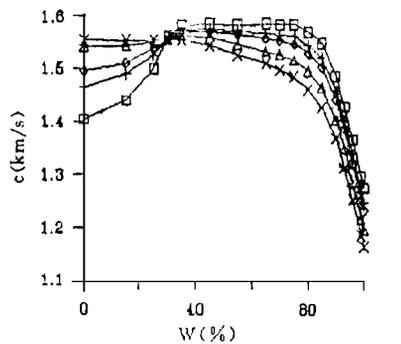


图 1 硫酸溶液超声波速度与浓度、温度的关系
作者进行实验测定硫酸的最高浓度为 99%, 根

据线性变化趋势, 可容易得到纯 H₂SO₄ 液体的声速值(见表 1), 图 1 中的 100% 硫酸声速便是这样得到的。表 1 结果显示, H₂SO₄ 与除水外的绝大多数液体一样, 其声速随温度增加而降低。

表 1 纯 H₂SO₄ 的声速

温度()	0	15	25	50	75
声速(m/s)	1275.2	1248.4	1232.0	1195.7	1164.3

根据以上的数据运算得到摩尔声速 R 、特性声阻抗 Z 、绝热压缩系数 β_s 及分子间自由程如图 2~5 所示, 图的横坐标均为 H₂SO₄ 的摩尔分数 x_1 (下同)。结果显示, R 随 H₂SO₄ 的摩尔分数增加呈线性增加, 且受温度影响很小(不同温度曲线几乎重叠), 这主要由于 H₂SO₄ 的摩尔质量较 H₂O 大得多, 混合液的密度随浓度呈线性变化且受温度影响很小造成的, 这种线性关系与大多数二元混合液类似。 Z 的变化受声速 c 的影响较大, 在温度 0~75 范围内, Z 的极大值都出现在 x_1 为 0.5 附近, 即 H₂SO₄ 与 H₂O 的摩尔数相等时混合液的特性声阻抗最大。由于该溶液的特性声阻抗最大值较水的声阻抗将近大 1 倍(见图 3), 因此在超声晶片通过透声介质测量该溶液的声衰减时要特别注意 Z 变化的影响。 β_s 受声速变化的影响, 在各温度曲线上都出现极小值, 且随温度由 0~75 变化极小值也由 x_1 为 0.5 附近的位置变化到 0.4 附近。从整体上看, 硫酸水溶液的绝热压缩系数较大多数无机盐要高, 但比有机液及混合物低一些^[1]。分子间自由程 L_f 是一个与 β_s 相关的量, 它出现极小值也预示着溶液中的微观相互作用得到增强, 这一点从以后的结果还可看出。

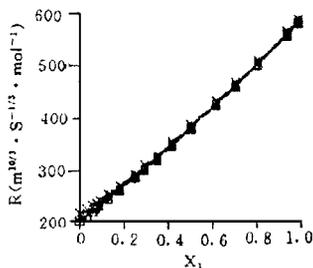


图 2 摩尔声速与 H₂SO₄ 摩尔分数的关系

图 6~8 给出了逾量声速 c^E 、逾量绝热压缩系数 β_s^E 以及逾量分子间自由程 L_f^E 在不同温度时随浓度的变化。从结果可看出, 所有 c^E 均为正值, 且他们的绝对值都较大, 这说明在硫酸中的微观相互作用十分强。从不同温度曲线的位置观察, 温度较低时的微观相互作用较温度高时要强。这也从另一侧面证明,

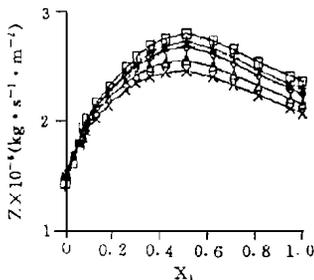


图3 特性声阻抗 H_2SO_4 摩尔分数的关系

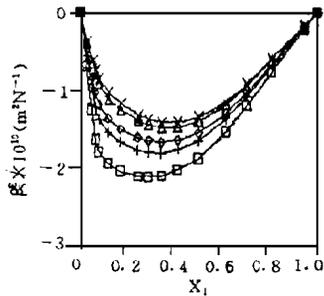


图4 绝热压缩系数与 H_2SO_4 摩尔分数的关系

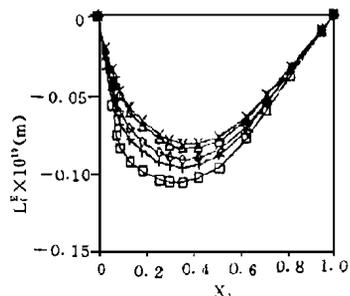


图5 分子间自由程与 H_2SO_4 摩尔分数的关系

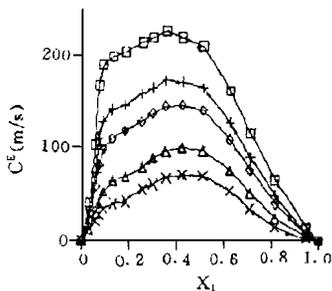


图6 逾量声速与 H_2SO_4 摩尔分数的关系

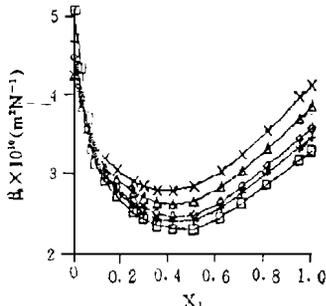


图7 逾量绝热压缩系数与 H_2SO_4 摩尔分数的关系

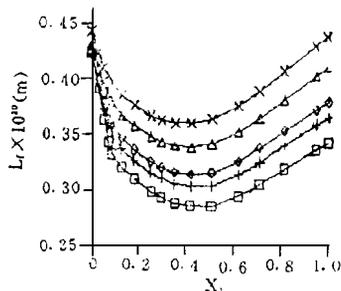


图8 逾量分子间自由程与 H_2SO_4 摩尔分数的关系

超声波速度参量及其相关量是表征二元混合液中微观相互作用及状态的一种较可靠参量。

5 结束语

由于超声波速度参量的测量精度高,以此为基础得到的各种结果能较好地反映混合液中微观相互作用,文中显示的一些现象对人们加深了解硫酸溶液的分子性质、热力学性质及声学性质都有帮助。本文测量硫酸溶液超声波速度与浓度、温度关系的另一目的是为研制相应的二元混合液奠定基础。

参考文献

- 1 Nozdrev V. F., The Use of Ultrasonics in Molecular Physics. Pergamon Press LTD., London, 1965
- 2 Tandon S. P., Gambhir S., Ultrasonic studies in aqueous solutions of rare earth nitrates, J. A. S. A., 1990; 88(4): 1837
- 3 Rout B. K., et al, Ultrasonic study of the com-mer-

cial extractant dodecylamine in its binary mixtures, Acoustics Letters, 1994; 17(10): 203

4 朱哲民, 龚秀芬, 黄建红. 改进的热力学方法研究液体非线性声参量 B/A . 声学学报, 1988; 13(4): 303

5 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(1): 5

6 刘镇清, 魏墨鑫. 超声波过氧化氢浓度在线检测仪. 仪器仪表学报, 1994; 15(1): 49

7 刘镇清. 用超声波速度方法测试硝酸溶液浓度. 测试技术学报, 1996; 10(1): 34

8 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

9 中华人民共和国化学工业部. 硫酸生产分析测定规程. 化学工业出版社, 1980. 7 版

10 Jacobsen B., Ultrasonic velocity in liquids and liquid mixtures. J. Chem. Phys., 1952; 20: 927