

精密微压差计算机数据采集系统测定 过氧化氢分解反应速度常数

李将渊¹, 叶芝祥²

(1 四川师范学院化学系, 四川 南充 637002 2 成都信息工程学院地球环境科学系, 四川 成都 610041)

摘 要:报道了用传感器、直流放大器、数据采集存贮器、计算机等组成的精密微压差计算机数据采集系统, 快速准确地跟踪测定了不同温度时过氧化氢分解反应压力与时间的关系。计算机绘出的反应体系压差电势随时间变化的曲线物理意义明确, 重现性好; 将所采集的数据用计算机编程处理得到的 $\ln(E_{\infty} - E_t) - t$ 直线, 其相关系数为 0.9998, 并由此求得反应速度常数和活化能。

关键词:精密微压差; 计算机数据采集系统; 运算放大器; 速度常数

中图分类号: O642.42 **文献标识码:** B

测定过氧化氢催化分解反应有关动力学数据是一个经典的物理化学实验, 国内外物理化学实验教材大多采用量气法^[1-3], 即测量该分解反应所产生的氧气体积, 我们多年教学实践体会到这种方法存在许多不足之处: 例如为保证反应生成的氧气与溶液相同温度, 不得不使简易的 U 型压差计安装恒温装置, 从而造成实验装置复杂, 操作麻烦, 即使这样也难以保证两者温度完全一致; 再有实验时需实验者不停地调节 U 型管液体高度, 难以同时准确读出时间与氧气体积。此外人工处理实验数据也会因人而异^[4,5]。这些常会使实验结果产生较大误差。根据该实验特点, 我们用精密微压差传感器、集成运算放大器、ZF-10 数据采集存贮器、计算机等组成自动跟踪检测体系压差随时间变化系统, 将所采集的数据以文件形式存盘后, 用计算机编程处理得出恒温恒容下该反应在不同温度的速度常数和活化能, 与文献值十分吻合。

1 实 验

过氧化氢催化分解反应为一级反应:



随着反应的进行不断生成氧气, 将会使反应体系的压力不断升高。密闭恒温恒容反应器压力与过氧化氢浓度的关系是:

$$C_0 \propto P_{\infty} \quad C \propto (P_{\infty} - P_t)$$

式中: C_0 、 C 分别为过氧化氢初始浓度和反应 t 时刻浓度;

P_{∞} 、 P_t 分别为反应结束时和反应 t 时刻产物氧气的分压。

所以: $\ln(C/C_0) = \ln[(P_{\infty} - P_t)/P_{\infty}] = -kt$

在密闭恒容条件下, 若反应前使反应体系压力与外压平衡或准确测定密闭容器的压力, 上式中 P_{∞} 实际上为过氧化氢完全分解时体系总压力与反应前体系总压力之差, P_t 实际上为过氧化氢分解 t 时刻体系总压力与反应前体系总压力之差。若压差传感器所测压差与其输出电势差具有良好的线性关系, 则有:

$$(E_{\infty} - E_t) \propto (P_{\infty} - P_t); E_{\infty} \propto P_{\infty}$$

因此: $\ln[(P_{\infty} - P_t)/P_{\infty}] = \ln[(E_{\infty} - E_t)/E_{\infty}] = -kt$

式中: E_{∞} 为压差传感器在过氧化氢完全分解时与反应前输出电势之差;

E_t 为压差传感器在过氧化氢分解反应 t 时刻与反应前输出电势之差.

上式可改写为: $\ln(E_\infty) - E_t = -kt + \ln E_\infty$.

可知测出 E_∞ 、 E_t 及其对应的时间 t , 以 $\ln(E_\infty - E_t)$ 对 t 作图, 即可由其斜率求得速度常数, 并由此从不同温度的数据求得反应的活化能.

1.1 仪器与药品

仪器: 超级恒温槽, 电磁搅拌器, 夹套反应器, CYG21 型压差传感器, 自制压差传感器放大器, ZF-10 数据采集存储器, 计算机.

药品: 0.3% H_2O_2 溶液, 0.3 262M KI 溶液.

1.2 恒温恒容实验装置

恒温恒容实验装置如图 1 所示. 将过氧化氢溶液置于夹套反应器内, 碘化钾溶液从进样口注入. 将压差传感器直接固定在夹套反应器溶液上方, 这样保证了所测气体的温度与反应液相同. 反应器内安装了一支 $1/10^\circ\text{C}$ 温度计, 可随时监测实验体系的温度, 这显然比测量外部恒温水更准确地测定出反应体系的温度. 当夹套反应器通入恒温水和密闭时, 获得了恒温恒容的反应条件.

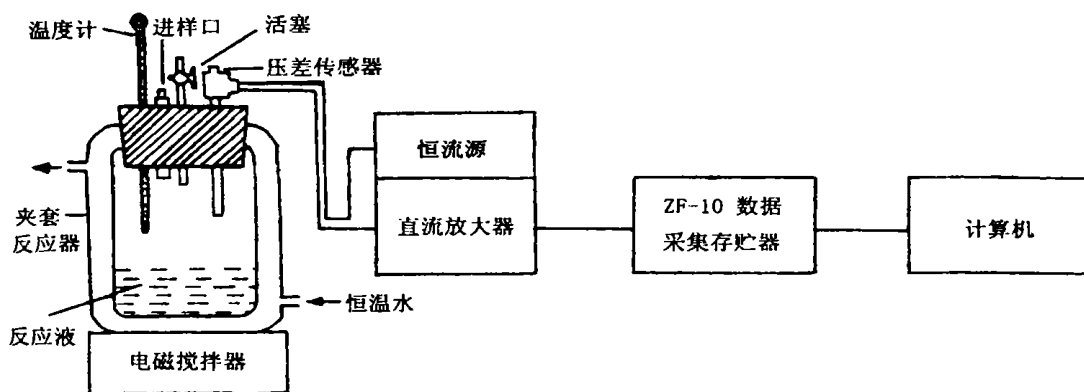


图 1 实验装置图

Fig. 1 The instrument of experiment

1.3 精密压差计算机数据采集系统

自动跟踪检测体系压差随时间变化系统由图 1 所示的精密压差计算机数据采集系统完成. 该系统由 CYG21 型精密微压差传感器, 自制压差传感器放大器, ZF-10 数据采集存储器, IBM-PC 兼容计算机等组成.

CYG21 型精密微压差传感器是利用单晶硅的压阻效应而制成的固态压阻压力传感器^[9], 它以单晶硅为基体, 用 4 个等值的应变电阻组成惠斯顿电桥. 若给电桥对称两端施加一恒定电流或电压, 当传感器气路两端压力相等, 即不受压力作用时电桥处于平衡状态, 电桥输出两端电压差为零; 当传感器气路两端压力不相等, 即受压力作用时电桥一对桥臂电阻变大, 一对桥臂电阻变小, 电桥失去平衡而使输出两端电压差不为零, 其输出电压的高低对应于所加压力的大小. CYG21 型压差传感器精度高、线性好 ($\leq \pm 0.1\%$ FS), 但其满量程输出仅为几十毫伏, 而 ZF-10 数据采集存储器精度为 1 mV, 若两者直接连接, 测量误差大. 此外其精度还与施加于电桥的恒流源有关. 为使传感器正常工作和提高实验精度, 我们设计制作传感器接口放大器如图 2 所示^[7].

图 2 中虚线框内为压差传感器 4 个等值的应变电阻所组成的惠斯顿电桥. A_1 为 $\mu\text{A}741$ 等通用型集成运算放大器, 与外围元件组成 2 mA 浮地式恒流源. D_1 为 TCL8069 精密基准稳压源, 通过 W_1 为 A_1 提供稳定的基准电压 V_{REF} ; 当 $W_2 \gg R_4$ 时, 通过压差传感器桥路电流 $I_L = V_{REF} / [R_2(1 + W_2/R_4)]$, 调节 V_{REF} 和 W_2 即可使通过传感器电桥电流恒定 2 mA 不变, 与桥路电阻变化无关, 保证了传感器输出电压与压差的良好线性关系. A_2 、 A_3 为 OP027 高精度低漂移集成运算放大器. A_2 与外围元件 $R_5 - R_8$ 组成直流差动比例放大器, 取 $R_5 = R_6$ 、 $R_7 = R_8$ 时, 其直流增益为 R_7/R_5 , 调整 R_7 与 R_5 的比值可获得不同的放大倍数. 由于 ZF-10 数据采集存

贮器采样范围为 $-4\sim+4\text{V}$, 若以起始压力(即压差为零)为零点, 则只能在 $0\sim4\text{V}$ 间采集数据, 为绘出完整的实验曲线, 只能降低直流放大倍数, 势必降低采样精度. 为此需调节起始零点, 故用 A_3 与外围元件组成直流电位平移器, D_2 精密基准稳压源 TCL8069 提供一稳定电压, 由多圈电位器 W_3 供给 A_3 同相端一可调直流电压, 可根据需要将 A_2 输出压差为零的零点电势在 $-4\sim+4\text{V}$ 范围进行调节^[8-9]. 本实验中我们将起点电势调节在 $-3.8\sim-3.9\text{V}$ 左右, 使实验曲线绘在 $-3.9\sim+4\text{V}$ 间, 有效地提高了采样精度. 改变 R_{11}/R_{10} 的比值, 还可进一步修正放大器的倍数. A_4 与其外围元件组成二阶低通滤波器, 以消除可能存在的干扰信号.

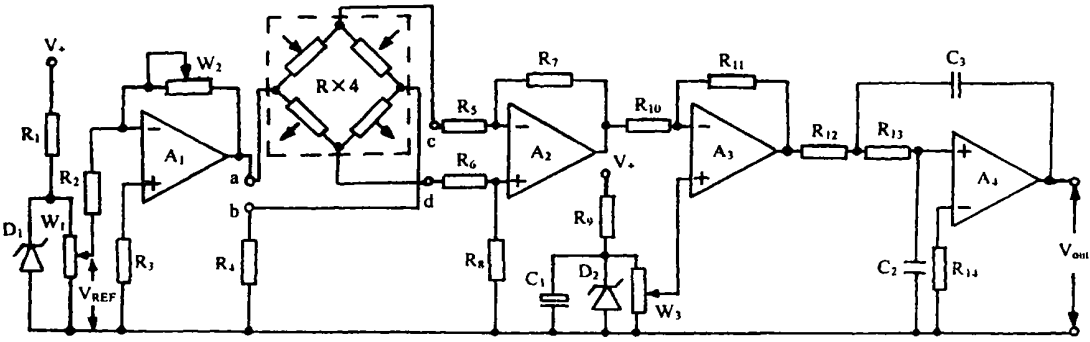


图 2 压差传感器电路原理图

Fig. 2 Circuit diagram of pressure difference sensor

实验证明: 因该实验需在较长时间内采集数据, 加接此滤波器后能有效消除干扰, 将数据点的波动性控制在 $\pm 1\text{ mV}$. 由 ZF-10 数据采集存贮器定时采集数据, 然后输入计算机, 以文件形式存盘, 自动绘出压差电势—时间曲线图, 最后用自编程处理压差电势—时间数据以获得反应速率常数和活化能^[10-11].

2 实验结果与讨论

实验时在夹套反应器中加入 $10\sim25\text{ml}$ 0.3% 的过氧化氢溶液, 塞上橡胶塞, 旋转活塞, 使体系与大气连通, 夹套中通入恒温循环水, 待温度恒定后, 调节传感器接口放大器 W_3 使此时电位在 -3.9V 左右, 设定 ZF-10 数据采集存贮器每 5s 采集一次数据. 关闭活塞, 用注射器注入定量的 KI 溶液, 同时启动 ZF-10 数据采集存贮器开始采样. 数十分钟后迅速升温至 60°C 并恒温 15 min 左右, 再迅速降回原来温度. ZF-10 数据采集存贮器将所采集数据进行模数转换后输入计算机, 压差电势—时间曲线图如图 3 所示. 图 3 中 AB 段为恒温下随过氧化氢分解反应进行体系压力逐渐升高; BC 段为迅速升温而使分解反应加速和气体因升温而压力增加, 受这两方面影响造成体系压力迅速升高而使 BC 段几乎垂直于时间轴; CD 段为恒温 60°C 使过氧化氢完全分解, 此时又只有过氧化氢分解反应所产生的氧气使体系压力上升, 故曲线斜率变缓; DE 段为迅速降温至原来温度, 体系中气体压力随降温而迅速降低, 故 DE 段也几乎垂直于时间轴; EF 段为恒温下以得到该反应温度时的 P_∞ , 因分解反应已结束, 故 EF 段逐渐成为水平线. 根据 EF 段可以正确地判断分解反应是否完全或反应容器是否漏气, 因为只有在不漏气或分解反应完全的情况下, EF 段才是平台而且高于 AB 段. 我们用不同的起始浓度和不同的温度实验, 绘出的图形均与图 3 类似, 在相同温度和浓度时重现性都很好.

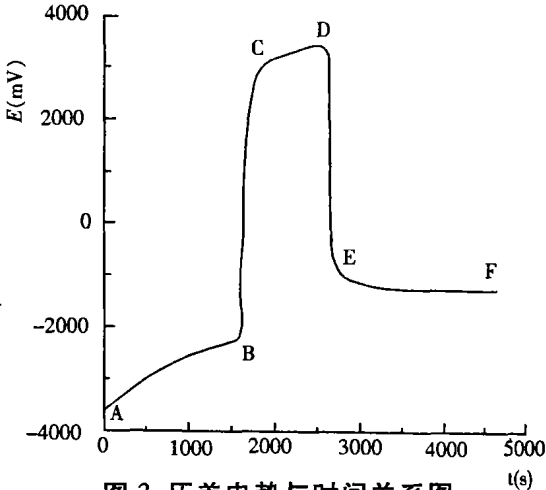


图 3 压差电势与时间关系图

Fig.3 Diagram of relationship between the potential of pressure difference and time

计算机将所采集的数据存盘后,经编程处理数据做出的 $(E_{\infty} - E_t) - t$ 图如图 4 所示. 图 4 中 1 线为 25°C , 直线相关系数为 0.999 8, 由直线斜率得到的速率常数为 $k(298.2) = 1.1207 \text{ min}^{-1}$; 2 线为 35°C , 其直线相关系数为 0.999 8, 由直线斜率得到的速率常数为 $k(308.2) = 2.754 \text{ min}^{-1}$. 由此计算所得活化能 $E_a = 58.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值十分吻合^[3, 12].

综上所述: 该精密微压差计算机数据采集系统快速准确地跟踪测定了不同温度时过氧化氢分解反应体系压力的变化, 用计算机直接处理实验数据并获得了十分满意的结果, 且操作简便, 数据可靠, 重现好, 绘出的压差电势—时间曲线物理意义容易理解, 便于及时发现问題, 避免了人工读数和处理数据的诸多人为误差. 显然该系统可应用于有压力变化的其它类似化学反应的动力学研究, 而且由于该计算机数据采集系统可达每 0.05 秒采集一次, 因此可完成许多人工难于胜任的快速微压变化的检测, 尤其是存在压力变化的快速化学反应体系.

参考文献:

- [1] 复旦大学等. 物理化学实验[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [2] 广西师范大学等. 基础物理化学实验[M]. 广西: 广西师范大学出版社, 1991.
- [3] S Harned. Jour Amer Chem[J]. 1918, 40: 1462.
- [4] 曲洪洛, 张锦桥. “ H_2O_2 分解动力学” 教学实验方法的改进[J]. 北京: 化学通报, 1980, 3: 37—39.
- [5] 覃海锚, 陈元发, 廖井丹. 恒温恒压下过氧化氢的动力学测定[J]. 北京: 化学通报, 1987, 4: 55—57.
- [6] 黄继昌, 徐巧鱼, 张海贵等. 传感器工作原理及应用实例[M]. 北京: 人民邮电出版社, 1998, 12.
- [7] 赵负图. 现代传感器集成电路[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2000, 1.
- [8] 秦世才, 钱其敖等. 集成运算放大器实用电路[M]. 天津: 天津科学出版社, 1981.
- [9] 段尚枢. 运算放大器应用基础[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998, 10.
- [10] 谭浩强. True BASIC 程序设计(第 3 版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998, 4.
- [11] 徐士良. 计算机常用算法(第 2 版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- [12] WASHBORN E W. International Critical Tables[J]. 1930, VII: 120.

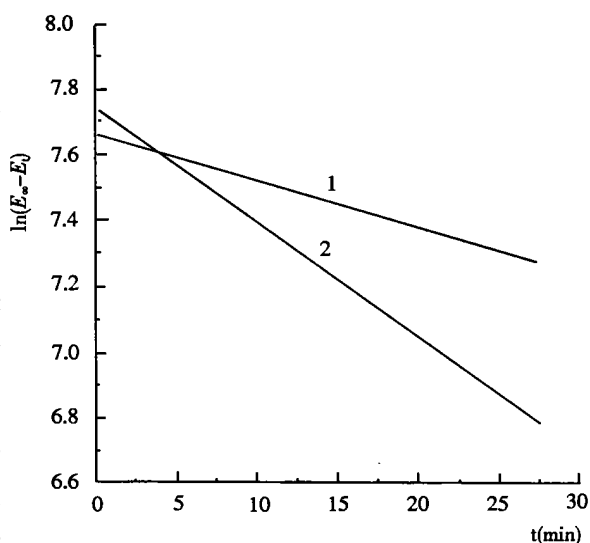


图 4 $\ln(E_{\infty} - E_t) - t$ 图

Fig.4 Diagram of $(E_{\infty} - E_t) - t$

Measuring Reaction Rate Constant of Hydrogen Peroxide Decomposition Reaction by Computer Data Acquisition System of Accurate Pressure Difference

LI Jiang-yuan, YE Zhi-xiang

(1. Department of Chemistry, Sichuan Teachers College, Nanchong 637002, China;

2. Department of Earth's Environmental Science, Chengdu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: This paper reports computer data acquisition system of accurate pressure difference, which is composed of accurate pressure difference sensor, direct current amplifier, A/D adapter and computer etc. The system has quickly measured the pressure and time of hydrogen peroxide decomposition reaction at different temperature. The curve plotted by program can represent definitely the tendency which the potential of pressure difference changes with the time. The reappearance of results is good. The covariance of the line is regressed between $(E_{\infty} - E_t)$ and time is 0.9998. By disposition of the above data, the activation energy and reaction rate constant are obtained and its result is satisfactory.

Key words: reaction rate constant; accurate pressure difference; computer data acquisition system; direct current amplifier