

# CECE 法重水电解分离氘的热力学研究

朱正和<sup>1</sup>, 傅依备<sup>2</sup>, 孙颖<sup>2</sup>, 汪小琳<sup>2</sup>, 罗阳明<sup>2</sup>,  
罗文浪<sup>1</sup>, 胡胜<sup>2</sup>, 阮文<sup>1</sup>

(1. 四川大学原子分子物理所, 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院, 四川绵阳 621900)

[摘要] 文章研究了 CECE 法中 D<sub>2</sub>-含氘重水同位素交换以及电解的热力学问题, 即可逆分解电压和 2 个反应(19-1)和(19-2)的热力学平衡条件。研究给出了 H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O, DTO 和 T<sub>2</sub>O 的可逆分解电压。H<sub>2</sub>O(0)与 T<sub>2</sub>O(4)的可逆分解电压的相差为 0.047 V, 如要保留 T<sub>2</sub>O, 则实际的分解电压不能大于 H<sub>2</sub>O 的分解电压。同时, 导出了这 5 种氢同位素水的平衡蒸汽压和汽化热与温度(0~100 °C)的函数关系。从热力学来讲, 反应(19-1)和(19-2)的平衡常数都很小, 在静态反应中难以实现, 如果在流动系统中, 则能符合条件  $Q < K$ , 使反应进行。电解分离氢同位素水的最大的难点是选择性差, 可以探索使用光催化分离的方法。

[关键词] 分离氘; 联合电解-催化交换法(CECE 法); 热力学; 可逆分解电压

[中图分类号] TQ151.1 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2008)05-0019-06

## 1 前言

氘是 1932 年发现的稳定同位素, 其水合物即重水(D<sub>2</sub>O)的热容、熔化热、蒸发热和熵都大于轻水, 在地球上氘与氢的比例约为 1:6 600。氘是不稳定同位素, 由核反应产生, 水中氘与氢的比例约为 1:10<sup>7</sup>。分离出氘与氚具有重要应用价值, 历来受到各国的关注。

分离氢同位素和氢同位素水的基本原理是基于氢同位素水的物理与化学性质的差别。现在使用的分离方法有根据化学性质微小差异的化学交换法<sup>[1,2]</sup>, 根据可逆分解电压以及浓差、电阻和化学极化差别的电解法<sup>[3]</sup>(又分为联合电解-催化交换法(CECE)、液相催化交换法(LPCE)和气相催化交换法(VPCE)<sup>[4]</sup>), 根据蒸汽压差别的蒸馏法<sup>[5]</sup>, 分离 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>和 D<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>的气相色谱法<sup>[6-9]</sup>以及激光分离 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>法等。在 CECE 法中, 包括 D<sub>2</sub>-含氘重水同位素交换和电解, 可分为热力学和动力学问题。笔者旨在从理论角度研究其中的热力

学问题, 如反应(19-1)和反应(19-2)的平衡条件以及可逆分解电压。

## 2 氢同位素水分子的量子力学计算

密度泛函理论(density functional theory, DFT, 笔者应用其 B3LYP 方法)<sup>[10]</sup>方法就是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法, 将电子能量分成动能、电子-核吸引能、Coulomb 排斥能以及交换相关能 4 部分分别计算, 则电子的能量可分成

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (1)$$

式中, 上标 T 表示动能, 即  $E^T$  为电子运动的动能; 上标 V 表示势, 即  $E^V$  包括核与电子的吸引势和核与核的排斥势; 上标 J 表示排斥势, 即  $E^J$  为电子与电子的排斥势; 上标 XC, 其中 X 表示交换, C 表示相关, 即  $E^{XC}$  为交换相关能和电子与电子相互作用的其余部分。除了核与核的排斥势, 每一项均可表示为电子密度  $\rho$  的函数

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2)$$

[收稿日期] 2007-08-13

[作者简介] 朱正和(1932-), 男, 湖北监利县人, 四川大学原子分子物理所教授、博导, 研究方向为原子分子物理; 傅依备(1929-), 男, 湖南岳阳县人, 中国工程院院士

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (3)$$

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (4)$$

式(3)中,  $\alpha$  和  $\beta$  分别为电子平行自旋和电子反平行自旋, 式(4)中的 3 项均为电子密度的泛函,  $E^X(\rho)$  和  $E^C(\rho)$  2 项分别为交换泛函和相关泛函, 均由仅与电子密度  $\rho$  有关的局域泛函(local functional)和与电子密度  $\rho$  及其梯度  $\nabla \rho$  有关的梯度修正泛函 (gradient - corrected functional) 组成。1988 年 Becke 等人给出了基于局域的交换泛函形式

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sin^{-1} x)} d^3 \vec{r} \quad (5)$$

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3 \vec{r} \quad (6)$$

式中, LDA 表示局域密度近似, Beck88 表示非局域交换改正, 密度  $\rho$  是  $r$  的函数,  $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$ ,  $\gamma$  是被选择拟合已知的惰性气体原子的交换能的参数, Becke 定义其值为 0.004 2 a. u., 即原子单位。类似地, 1991 年 Perdew 和 Wang 提出了一种相关泛函的形式

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3 \vec{r} \quad (7)$$

式中,

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}, \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [(\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0))] f(\zeta) \zeta^4$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}$$

其中,  $r_s$  是密度参数,  $\zeta$  是相关自旋极化。DFT 方法就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算, 其中 B3LYP 方法即是包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起, 局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilk 和 Nusair (VWN) 局域自旋密度处理, 得到 Becke3 参数的泛函

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a) E_{LDA}^X + a E_{HF}^X + b \Delta E_{B88}^X + (1 - c) E_{LSDA}^C + c E_{LYP}^C \quad (8)$$

笔者所用的为

$$E_{B3P86}^{XC} = (1 - a) E_{LDA}^X + a E_{HF}^X + b \Delta E_{B88}^X + (1 - c) E_{LSDA}^C + c E_{P86}^C \quad (9)$$

通过调节参数  $a, b$  和  $c$  的值, 可以优化控制交

换能和相关能修正, Becke 在 G1 理论上对第一周期原子的原子化能、电离势、质子亲和能和原子能量进行拟合, 得到参数的值分别为  $a = 0.20, b = 0.72$  和  $c = 0.81$ 。在 B3P86 法中, 用 Perdew<sup>[11]</sup> 的梯度改正和他的 1991 年的局域相关泛函代替 Lee, Yang 和 Parr 的相关泛函  $E_{LYP}^C$ 。一般地讲, B3P86 的系统计算能量是比较低的。根据式(9)的泛函形式, 用类似于自洽场方法(SCF)的迭代方式进行自洽的 DFT 计算。

表 1 量子力学方法 B3P86/6-311++G(3df,3pd) 计算氢同位素水分子的结果

Table 1 The calculations of hydrogen - isotope water using quantum mechanical method B3P86/6-311++G(3df,3pd)

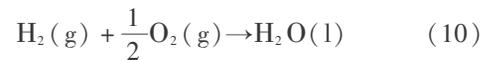
|                     | $-E_e / \text{a. u.}$ | $E_k / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $C_v / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $S / (\text{calK}^{-1} \text{mol}^{-1})$ |
|---------------------|-----------------------|---|---|--|
| H <sub>2</sub> O(0) | 76.640 391            | 15.252                                      | 6.009                                       | 45.071                                   |
| HDO(1)              | 76.640 391            | 13.444                                      | 6.058                                       | 46.245                                   |
| D <sub>2</sub> O(2) | 76.640 391            | 11.592                                      | 6.173                                       | 47.343                                   |
| DTO(3)              | 76.640 391            | 10.814                                      | 6.244                                       | 48.060                                   |
| T <sub>2</sub> O(4) | 76.640 391            | 10.027                                      | 6.342                                       | 48.757                                   |
| H <sub>2</sub>      | 1.215 579 5           | 7.786                                       | 4.968                                       | 31.138                                   |
| HD                  | 1.215 579 5           | 6.941                                       | 4.968                                       | 32.913                                   |
| D <sub>2</sub>      | 1.215 579 5           | 5.940                                       | 4.968                                       | 34.575                                   |
| DT                  | 1.215 579 5           | 5.553                                       | 4.968                                       | 35.598                                   |
| T <sub>2</sub>      | 1.215 579 5           | 5.125                                       | 4.969                                       | 36.581                                   |
| O <sub>2</sub>      | 150.648 738 76        | 3.898                                       | 5.006                                       | 48.948                                   |

注: 1 cal = 4.2 J

### 3 氢同位素水分子分解的热力学函数和分解电压

#### 3.1 直接用热力学函数计算分解电动势

氢-氧电池的可逆电动势可用热力学函数计算, 因为反应



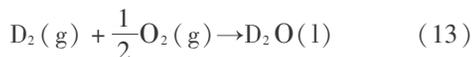
在 298 K 时的 Gibbs 函数变化  $\Delta G(1) = -56.690 \text{ kcal/mol} = -237.190 96 \text{ kJ/mol}$ , 所以由

$$-\Delta G = nE, F \quad (11)$$

得到可逆电动势

$$E_r = -\Delta G/nF = 237.190 96 \times 1 000 / (2 \times 96 484.56) = 1.229 \text{ V} \quad (12)$$

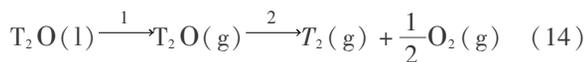
同理,因为以下反应的  $\Delta G(1) = -58.206 \text{ kcal/mol} = 243.533 \text{ 904 kJ/mol}$



所以可逆电动势为 1.262 V。因为宏观热力学函数是准确的,所以得到的可逆电动势也是准确的。可逆电动势即可逆分解电压,考虑化学、电阻和浓差极化后,实际分解电压要大于可逆分解电压。

### 3.2 用量子力学方法计算分解电动势

$\text{T}_2\text{O}$ , DTO 和 HDO 等的 Gibbs 函数变化  $\Delta G(\text{g})$  或  $\Delta G(1)$  很难实际测量到,但是用量子力学和统计力学方法是可以计算的。现举例说明。对  $\text{T}_2\text{O}$  在 298 K 时的 Gibbs 函数变化  $\Delta G(1)$  和可逆分解电压的计算可用量子力学 B3P86/6-311++G(3df,3pd) 方法分 2 步进行,第 1 步是液态氘水汽化,第 2 步是汽态氘水分解,这正是电解水的过程,都是指可逆过程,现说明对第 2 步的计算。



由表 1,电子能量熵变化为

$$\begin{aligned} \Delta E_e &= E_e(\text{H}_2) + \frac{1}{2}E_e(\text{O}_2) - E_e(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-1.215 \text{ 579 5} - 150.648 \text{ 738 76/2} + \\ &\quad 76.640 \text{ 391}) \\ &= 0.100 \text{ 442 116 20} \times 2 \text{ 625.88} \\ &= 263.748 \text{ 944 1 kJ/mol} \end{aligned}$$

由表 1,热力学核运动(平动、转动和振动)能量变化为

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= E_n(\text{T}_2) + \frac{1}{2}E_n(\text{O}_2) - E_n(\text{T}_2\text{O}) \\ &= 5.125 + 3.898/2 - 10.027 \\ &= -2.953 \times 4.184 = -12.355 \text{ 352 kJ/mol} \end{aligned}$$

总能量变化为

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_e + \Delta E_n \\ &= 263.748 \text{ 944 1} - 12.355 \text{ 352} \\ &= 251.393 \text{ 592 1 kJ/mol} \end{aligned}$$

则总焓的变化为

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + \Delta n(RT) \\ &= 251.393 \text{ 592 1} + 8.314 \text{ 41} \times 298 / (1 \text{ 000} \times 2) \\ &= 252.632 \text{ 439 2 kJ/mol} \end{aligned}$$

总熵的变化为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S(\text{T}_2) + \frac{1}{2}\Delta S(\text{O}_2) - \Delta S(\text{T}_2\text{O}) \\ &= 36.581 + 48.948/2 - 48.757 \\ &= 12.298 \times 4.184/1 \text{ 000} \\ &= 0.051 \text{ 454 832 kJ}/(\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

因而,气相分解的 Gibbs 函数变化  $\Delta G(\text{g}) = \Delta G_d$  (d 表示分解)为

$$\begin{aligned} \Delta G_d &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 252.632 \text{ 442 1} - 298 \times 0.051 \text{ 454 832} \\ &= 237.298 \text{ 902 164 kJ/mol} \end{aligned}$$

而在 298 K 时第 1 步液态氘水汽化的 Gibbs 函数变化  $\Delta G_v = 9.211 \text{ 7 kJ/mol}$  (参见下节)(v 表示汽化),所以总 Gibbs 函数变化

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_v + \Delta G_d \\ &= 9.211 \text{ 7} + 237.298 \text{ 902 164} \\ &= 246.510 \text{ 602 164 kJ/mol} \end{aligned}$$

因为分解过程 Gibbs 函数变化为正,则氘与氧化合过程 Gibbs 函数变化为负,所以用可逆过程热力学公式,则可逆分解电压  $E_r$  为

$$\begin{aligned} E_r &= -\frac{\Delta G}{nF} \\ &= 246.510 \text{ 602 164} \times 1 \text{ 000} / (2 \times 96 \text{ 484.56}) \\ &= 1.277 \text{ 46 V} \end{aligned}$$

同理,氢同位素水的计算结果见表 2。

表 2 氢同位素水分解的热力学函数变化和可逆分解电压

Table 2 Thermodynamical functions and reversible decomposition voltages of hydrogen-isotope water

|                         | $\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta G_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta G_v/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $E/V$ |
|-------------------------|--|--|--|--|--|-------|
| $\text{H}_2\text{O}(0)$ | 241.905                                      | 0.044 103 5                                  | 228.762  | 8.59   | 237.352                                      | 1.23  |
| HDO(1)                  | 245.934                                      | 0.046 618 1                                  | 232.042  | 8.75   | 240.792                                      | 1.248 |
| $\text{D}_2\text{O}(2)$ | 249.494                                      | 0.048 977 9                                  | 234.899  | 8.90   | 243.799                                      | 1.263 |
| DTO(3)                  | 251.130                                      | 0.050 258 2                                  | 236.153  | 9.056 7  | 245.210                                      | 1.271 |
| $\text{T}_2\text{O}(4)$ | 252.632                                      | 0.051 454 8                                  | 237.299  | 9.211 7  | 246.511                                      | 1.277 |

### 3.3 氢同位素液态水汽化的 Gibbs 函数变化

已知液态  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO 和  $\text{D}_2\text{O}$  在 298 K 时的汽化

Gibbs 函数变化分别为  $8.59 \text{ KJ/mol}^{[12]}$ ,  $8.75 \text{ KJ/mol}^{[13]}$  和  $8.90^{[13]} \text{ kJ/mol}$ , 并与中子数间满足线

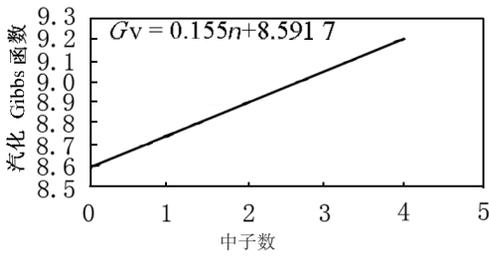


图1 汽化 Gibbs 函数与中子数间的关系

Fig.1 Vaporization Gibbs function with neutron number

性关系。由图1可得到液态 DTO 和 T<sub>2</sub>O 的汽化 Gibbs 函数变化分别为 9.056 7 kJ/mol 和 9.211 7 kJ/mol。

#### 4 氢同位素水的蒸汽压与汽化热

从文献[14]可知,由于氢同位素水的蒸汽压差别,根据凝聚相中蒸汽压的同位素效应,用力场方法拟合得到以下公式,并计算出液 H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O, DTO 和 T<sub>2</sub>O 在 0~100 °C 的蒸汽压(见表3),并将蒸汽压与温度关系作图,如图2所示。可以看出,氢同位素水越重,蒸汽压越低。

$$\ln \frac{p_{H_2O}}{p_x} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad (15)$$

其中 A, B, C 为系数。

表3 不同温度下氢同位素水的蒸汽压

Table 3 The vapor pressure with temperature of hydrogen - isotope waters

|        | H <sub>2</sub> O | HDO       | D <sub>2</sub> O | DTO       | T <sub>2</sub> O |
|--------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| A      |                  | 26 398.8  | 49 314.9         | 59 313.4  | 68 702.3         |
| B      |                  | -89.606 5 | -164.266         | -204.941  | -244.687         |
| C      |                  | 0.075 802 | 0.140 049        | 0.182 686 | 0.224 388        |
| 0 °C   | 4.597            | 4.137     | 3.765            | 3.662     | 3.582            |
| 20 °C  | 17.54            | 16.24     | 15.04            | 14.74     | 14.52            |
| 40 °C  | 55.32            | 52.32     | 49.14            | 48.43     | 47.92            |
| 60 °C  | 149.4            | 142.9     | 136.4            | 134.9     | 133.98           |
| 80 °C  | 355.1            | 343.2     | 330.98           | 328.5     | 327.0            |
| 100 °C | 760.0            | 741.0     | 720.1            | 716.1     | 714.3            |

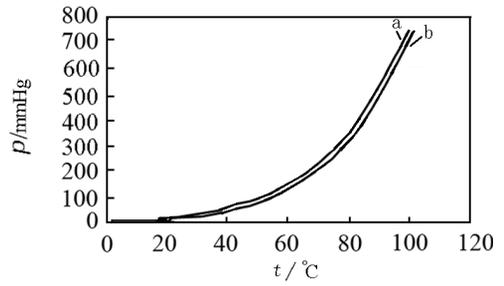
设氢同位素水的蒸汽压与温度的关系为

$$\log p = -\frac{a}{T} + b \log T + cT + d \quad (16)$$

其中, a, b, c, d 为系数。

以 H<sub>2</sub>O 为例,由表3可知,在不同温度下有以下方程

$$T=273.16 \text{ K 时,有 } -3.66086 \times 10^{-3} a + 2.43642b + 273.16c + d = 0.66077;$$



a—p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>曲线;b—p<sub>T<sub>2</sub>O</sub>曲线

1 mmHg = 133.322 Pa

图2 氢同位素水 H<sub>2</sub>O 和 T<sub>2</sub>O 的蒸汽压与温度关系

Fig.2 The vapor pressure with temperature of H<sub>2</sub>O and T<sub>2</sub>O

$$T=293.16 \text{ K 时,有 } -3.41111 \times 10^{-3} a + 2.46710b + 293.16c + d = 1.24403;$$

$$T=313.16 \text{ K 时,有 } -3.19326 \times 10^{-3} a + 2.49577b + 313.16c + d = 1.74288;$$

$$T=333.16 \text{ K 时,有 } -3.00156 \times 10^{-3} a + 2.52265b + 333.16c + d = 2.17435;$$

$$T=353.16 \text{ K 时,有 } -2.83158 \times 10^{-3} a + 2.54797b + 353.16c + d = 2.55035;$$

$$T=373.16 \text{ K 时,有 } -2.67982 \times 10^{-3} a + 2.57190b + 373.16c + d = 2.88081$$

由最小二乘法,可以得到系数 a, b, c 和 d,所以 H<sub>2</sub>O 的蒸汽压与温度的关系为

$$\log p = -a/T + b \log T + cT + d = -3986.683021/T - 20.40662042 \log T + 0.0107464544T + 62.03857386$$

进一步由下式可得到汽化热

$$\frac{d \log p}{d T} = \frac{\Delta H}{2.302585 RT^2} \quad (17)$$

$$\Delta H = 76323.594287 - 169.669008886252 \times T + 0.20573695509037283184 \times T_2 + C \quad (18)$$

相似地,可得到如下氢同位素水的蒸汽压和汽化热与温度的关系。

$$\text{H}_2\text{O}; \log p = -3986.683021/T - 20.40662042 \log T + 0.0107464544T + 62.03857386$$

$$\Delta H = 76323.594287 - 169.66900 \times T + 0.205736955 \times T_2 - 30.2114975$$

$$\text{HDO}; \log p = -4566.736009/T - 27.67079929 \log T + 0.0152317575T + 80.59108505$$

$$\Delta H = 87\,428.497\,458\,0 - 230.066\,370 \times T + 0.291\,606\,449 \times T_2 + C$$

$$\text{D}_2\text{O}: \log p = -3\,889.661\,066/T -$$

$$17.286\,840\,30 \log T + 0.008\,085\,961\,5T + 54.724\,043\,84$$

$$\Delta H = 74\,466.144\,298\,9 - 143.729\,877\,858\,723 \times T +$$

$$0.154\,802\,787\,6 \times T_2 + 6.147\,381\,1$$

$$\text{DTO}: \log p = -4\,053.528\,720/T - 19.321\,666\,20 \log T +$$

$$0.009\,332\,742\,0T + 59.928\,967\,09$$

$$\Delta H = 77\,603.330\,8 - 160.648\,254\,6 \times T + 0.178\,671$$

$$946 \times T_2 + C$$

$$\text{T}_2\text{O}: \log p = -4\,230.052\,912/T - 21.564\,076\,42 \log T +$$

$$0.010\,724\,796\,9T + 65.648\,768\,09$$

$$\Delta H = 80\,982.822\,2 - 179.292\,572\,627\,212\,2 \times T +$$

$$0.205\,322\,330 \times T_2 + C$$

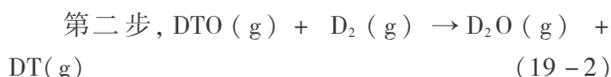
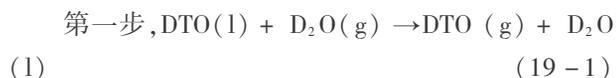
其中  $\Delta H = f(T)$  关系中的积分常数  $C$ , 可根据  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{D}_2\text{O}$  在  $T = 298.16\text{ K}$  时的汽化热分别为  $43.994\,76\text{ kJ/mol}$  和  $45.379\,664\text{ kJ/mol}$  而得到。

## 5 氢同位素水交换反应的热力学分析

反应式



实际上要分为两步, 即



1) 对第一步反应 (19-1) 的热力学分析。第一步, 即反应 (19-1) 的热力学平衡条件可用化学势表示为

$$\Delta G = [\mu(\text{l}, \text{D}_2\text{O}) + \mu(\text{g}, \text{DTO})] - [\mu(\text{g}, \text{D}_2\text{O}) + \mu(\text{l}, \text{DTO})] \leq 0$$

当  $\Delta G = 0$  时, 表示反应达到平衡; 当  $\Delta G < 0$  则表示反应可以自发进行。式中气体化学势表示为

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (20)$$

而对液体化学势表示为

$$\mu_i = \mu_i^\neq(T, P) + RT \ln \chi \quad (21)$$

通常, 应该用逸度代替分压, 用活度代替浓度, 对反应 (19-1) 则可以导出

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (22)$$

式中

$$K = \frac{\chi_{\text{D}_2\text{O}}(\text{l}) \cdot p_{\text{DTO}}(\text{g})}{g_{\text{D}_2\text{O}}(\text{g}) \cdot \chi_{\text{DTO}}(\text{l})} \quad (23)$$

而

$$Q = \frac{\chi'_{\text{D}_2\text{O}}(\text{l}) \cdot p'_{\text{DTO}}(\text{g})}{g'_{\text{D}_2\text{O}}(\text{g}) \cdot \chi'_{\text{DTO}}(\text{l})} \quad (24)$$

在式 (23) 和式 (24) 中,  $K$  为平衡常数, 而  $Q$  为指定态的对应的量。  $T = 298.16\text{ K}$  时  $\text{D}_2\text{O}$  的汽化热为  $8.90\text{ kJ/mol}$ , 而  $\text{DTO}$  的汽化热为  $9.056\,7\text{ kJ/mol}$ , 则  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  或  $(9\,056.7 - 8\,900)/4.184 = -1.987\,8 \times 298.16 \ln K$

得到  $T = 298.16\text{ K}$  时平衡常数  $K$  为  $0.938\,7$ 。这个平衡常数不大, 仅当  $Q < K$  时, 第一步才是可以自发进行的。由式 (16) 计算得到  $T = 298.16\text{ K}$  时,  $\text{D}_2\text{O}$  和  $\text{DTO}$  的蒸汽压分别为  $20.605\,89\text{ mmHg}$  和  $20.229\,6\text{ mmHg}$ , 则

$$Q = \frac{\chi'_{\text{D}_2\text{O}}(\text{l}) \times 20.229\,6}{20.605\,89 \times \chi'_{\text{DTO}}(\text{l})} = 0.9817 \times \frac{\chi'_{\text{D}_2\text{O}}(\text{l})}{\chi'_{\text{DTO}}(\text{l})}$$

在液相中  $\text{D}_2\text{O}$  和  $\text{DTO}$  的浓度比很难符合  $Q < K$  的要求, 因此在静态反应中很难实现。如果在流动系统中通过反应 (19-2) 不断移去  $\text{DT}(\text{g})$ , 进一步移去  $\text{DTO}(\text{g})$ , 则有可能使  $Q < K$  符合, 从而使反应 (19-1) 自发进行。

2) 对第二步反应 (19-2) 的热力学分析。用  $\text{B3P86/6-311++G(3df,3pd)}$  方法可计算相关的热力学函数, 结果见表 4。

表 4  $\text{B3P86/6-311++G(3df,3pd)}$  方法计算结果

Table 4 The calculated results using method  $\text{B3P86/6-311++G(3df,3pd)}$

| $T/\text{K}$                     | 298.16 | 313.16 | 333.16 | 353.16 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{D}_2\text{O}(2) E_k/$     |        |        |        |        |
| (kcal·mol <sup>-1</sup> )        | 11.592 | 11.686 | 11.811 | 11.937 |
| $S/(\text{calK}^{-1}\text{mol})$ | 47.343 | 47.749 | 48.259 | 48.742 |
| $\text{DTO}(3) E_k/$             |        |        |        |        |
| (kcal·mol <sup>-1</sup> )        | 10.814 | 10.910 | 11.036 | 11.164 |
| $S/(\text{calK}^{-1}\text{mol})$ | 48.060 | 48.469 | 48.984 | 49.473 |
| $\text{D}_2 E_k/$                |        |        |        |        |
| (kcal·mol <sup>-1</sup> )        | 5.940  | 6.015  | 6.115  | 6.214  |
| $S/(\text{calK}^{-1}\text{mol})$ | 34.575 | 34.920 | 35.350 | 35.756 |
| $\text{DT} E_k/$                 |        |        |        |        |
| (kcal·mol <sup>-1</sup> )        | 5.553  | 5.628  | 5.728  | 5.827  |
| $S/(\text{calK}^{-1}\text{mol})$ | 35.598 | 35.943 | 36.374 | 36.779 |

以计算  $T = 313.16\text{ K}$  时反应  $\text{DTO}(\text{V}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightarrow \text{D}_2\text{O}(\text{V}) + \text{DT}(\text{g})$  的  $\Delta G$  为例, 其中电子能量对  $\text{DTO}(\text{g})$  和  $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$  相同, 对  $\text{DT}(\text{g})$  和  $\text{D}_2(\text{g})$  相同, 热力学核运动 (平动、转动和振动) 能量变化为

$$\Delta E_n = (5.628 + 11.686) - (6.015 + 10.910) = 1.627\,576\text{ kJ} = \Delta H_n$$

总熵的变化为

$$\Delta S = (47.749 + 35.943) - (34.920 + 48.469) \\ = 0.001267752 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

因而气相反应的 Gibbs 函数变化  $\Delta G^0(g)$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1.627576 - 0.397009 \times 216.32 \\ = 1.23056678368 \text{ kJ}$$

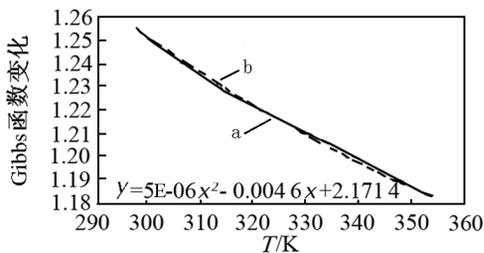
计算气相反应的 Gibbs 函数变化和平衡常数如表 5 所示,其温度和 Gibbs 函数变化关系见图 3。

表 5 Gibbs 函数变化和平衡常数

Table 5 Gibbs functions and equilibrium constants

| T/K    | $\Delta G^0(g) / \text{kJ}$ | $K_p$    |
|--------|-----------------------------|----------|
| 298.16 | 1.25420855936               | 0.999494 |
| 313.16 | 1.23056678368               | 0.999527 |
| 333.16 | 1.20660350944               | 0.999565 |
| 353.16 | 1.18355853952               | 0.999597 |

注:  $K_p = (P_{DT} \cdot P_{D_2O}) / P_{D_2} \cdot P_{DTO} \approx 1$



a—多项式(系列 1); b—系列 1

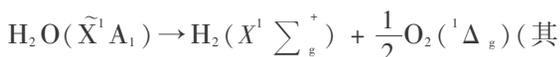
图 3 温度和 Gibbs 函数变化关系图

Fig. 3 The variation of Gibbs functions with temperature

## 6 结语

1)  $\text{H}_2\text{O}(0)$  与  $\text{DTO}(3)$  的可逆分解电压  $E$  的相差为  $0.041 \text{ V}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(0)$  与  $\text{T}_2\text{O}(4)$  的可逆分解电压  $E$  的相差为  $0.047 \text{ V}$ 。这样  $\text{H}_2\text{O}(0)$  应先电解出来。但是,在进一步考虑化学、电阻和浓差极化后,实际分解电压要大于可逆分解电压。因为氘离子的迁移率最小,可以预料  $\text{T}_2\text{O}$  的浓差极化会大些,电阻极化也可能大些,关键是有待进一步研究化学极化。如果增加负极材料对气体  $\text{T}_2$  的超电压,则有利于增加  $\text{H}_2\text{O}(0)$  与  $\text{T}_2\text{O}(4)$  的分解电压的差,即有利于分开  $\text{H}_2\text{O}(0)$  与  $\text{T}_2\text{O}(4)$ 。如要保留  $\text{T}_2\text{O}$ ,实际的分解电压不能大于  $\text{H}_2\text{O}$  的分解电压的  $0.047 \text{ V}$ 。

2) 关于  $\text{H}_2\text{O}$  分子气相分解的 Gibbs 函数变化  $\Delta G(g) = \Delta G_d$  问题,在用量子力学方法计算单个分子时,必须考虑离解过程满足对称性的要求,可以证明应为<sup>[15]</sup>



中,括号中字母表示电子状态)

$\text{H}_2\text{O}$  分子为单重基态,即  $\text{H}_2\text{O}(\tilde{X}^1 A_1)$ , 而  $\text{H}_2$  分子亦为单重基态,即  $\text{H}_2(X^1 \sum_g^+)$ , 所以  $\text{O}_2$  分子必为第一激发态,即为  $\text{O}_2(^1 \Delta_g)$  时才是单重态。如果氧分子处于基态即  $X^3 \sum_g^-$  时,那就不满足对称性的要求。但是,分解过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  以及 Gibbs 函数变化  $\Delta G(g) = \Delta G_d$  等都是宏观热力学函数,用宏观热力学原理处理就完全不同了。因为宏观状态与微观状态的描述方法是不同的,宏观状态决定于宏观参数(如温度、压力、密度等),而微观状态决定于其对称性。氧分子宏观状态的基态应与氧分子微观状态的基态  $X^3 \sum_g^-$  对应,所以应计算氧分子的微观状态的基态  $X^3 \sum_g^-$ ,而不是计算氧分子的微观状态的第一激发态,即  $\text{O}_2(^1 \Delta_g)$ ,但是要考虑第一激发态  $\text{O}_2(^1 \Delta_g)$  没有完全弛豫到基态  $X^3 \sum_g^-$ 。

3) 从热力学来讲,反应(19-1)和反应(19-2)的平衡常数都很小,在静态反应中很难实现,如果在流动系统中,则有可能使  $Q < K$  符合。

4) 电解分离氢同位素水的最大的难点是选择性差。可以探索使用光催化分离的方法,因为对  $\text{H}_2\text{O}$  的最小可能的能隙为  $1.23 \text{ eV}$ ,相当于激发光为  $10080.1 \text{ \AA}$ ;而对  $\text{T}_2\text{O}$  最小可能的能隙为  $1.277 \text{ eV}$ ,相当于激发光为  $9709.1 \text{ \AA}$ ,相差  $371 \text{ \AA}$ 。这具有选择性,满足光催化分离的必要条件。

## 参考文献

- [1] Barr F T, Drews W P, Chemical Engineer Progress, 1960, 56: 49
- [2] Rae H K, A review of heavy water production processes[R]. AECL Report, 1965
- [3] Adamson A W. Physical Chemistry[M]. New York: Academic Press, 1973
- [4] 夏修龙, 罗阳明. 联合电解催化交换系统的动态模型及理论计算[J]. 原子能科学技术, 2004, 38: 6
- [5] Trenin V D, Alekseev I A, Baranov I A. Fusion Technology, 1995, 28: 1579
- [6] Fujiwara H, Nishikawa M. J. of Nuclear Science and Technology, 2000, 37: 724
- [7] Andreev B M, Perevezentsev A N, Mandrykin I A. Radiokhimiya - USSR, 1986, 28: 212
- [8] Andreev B M, Sakharovsky Y A, Rozenkevich M B, et al. Fusion Technology, 1995, 28: 515

(下转 37 页)