

文章编号:0253-9950(2008)04-0220-07

氢-苯乙烯体系中氢-氚同位素 交换反应的热力学研究

阮文^{1,2}, 罗文浪^{1,2}, 张莉¹, 朱正和^{1,*}

1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065;

2. 井冈山大学 数理学院, 江西 吉安 343009

摘要:采用 6-311G 全电子基函数和 B3p86 方法对聚苯乙烯-二乙烯基苯 (polystyrene-divinylbenzene, SDB) 单体之一的苯乙烯分子结构进行优化计算。根据热力学原理, 计算得到 SDB 官能团分子氢氚取代反应在不同温度下的标准生成自由能函数、反应平衡常数及氚气和氢气的反应平衡压力比。结果表明, 温度的升高不利于氢氚取代反应 $T_2(g) + SDB_{(H_2)}(s) \rightarrow H_2(g) + SDB_{(T_2)}(s)$ 正向进行, 这与 Pt/SDB 疏水催化剂在氢-水同位素交换的催化反应实验过程中的氢氚取代研究结论一致。

关键词:氢-苯乙烯体系; 氢氚取代反应; 热力学函数; 平衡常数; 反应平衡分压比

中图分类号: O642 文献标志码: A

Thermodynamic Study on Tritium-Hydrogen Isotope Exchange in H₂-Vinylbenzene System

RUAN Wen^{1,2}, LUO Wen-lang^{1,2}, ZHANG Li¹, ZHU Zheng-he^{1,*}

1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China

Abstract: The present paper reports a thermodynamic study for the substitution of tritium for hydrogen from vinylbenzene (VB)—one of the monomers of polystyrene-divinylbenzene (SDB) by means of the density function theory (DFT) B3P86 method at 6-311G base level. The thermodynamic functions are calculated at different temperature. The standard formation functions, the equilibrium constants and the equilibrium pressure ratios of tritium and hydrogen gas for monomer VB molecules at different temperature have been calculated. The calculation results show that the elevation of temperature does not favor the substitution reaction of $T_2(g) + SDB_{(H_2)}(s) \rightarrow H_2(g) + SDB_{(T_2)}(s)$. This conclusion is in good agreement with some experimental investigations.

Key words: H₂-vinylbenzene system; substitution reaction of tritium and hydrogen; thermodynamic functions; equilibrium constants; equilibrium pressure ratios

随着核工业的发展, 各种核设施不断产生大量的含氚轻水和重水。水中氚浓度的增加不仅会

收稿日期: 2007-11-19; 修订日期: 2008-06-18

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目 (NSAF10676022)

作者简介: 阮文 (1970—), 男, 副教授, 博士研究生, 主要从事分子结构与势能函数研究

* 通讯联系人: 朱正和, 教授, zhuxm@scu.edu.cn

对现场工作人员和环境造成辐射危害,而且还会影响水的质量。核燃料再处理厂中的含氚废水也会对环境造成放射性污染,所以必须除去水中的氚。从水(重水)中除氚最主要的方法是氢-水同位素交换,在这一过程中亲水催化剂被水沾湿后便会失去活性。因此,实现氢-水同位素交换的关键是研制高效稳定又廉价的疏水催化剂。自 1972 年加拿大的 Stevens^[1] 发明了用于氢/水同位素交换的疏水催化剂以来,许多学者在这方面作了大量的工作^[2-5]。目前较好的疏水催化剂有 Pt-C-PTFE 和 Pt/SDB 疏水催化剂等。Pt/SDB 疏水催化剂具有良好的疏水性能,可直接用于氢气与液态水之间的氢同位素交换反应^[4],其载体为苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物(SDB)。但如果部分氚与催化剂载体 SDB 结构上的氢发生同位素交换,而停留在催化剂中则会形成新的氚辐射源,有可能会使催化剂的催化活性下降。但贵萍等^[6] 实验发现, Pt/SDB 疏水催化剂在氢-水同位素交换的催化反应过程中基本没有发生载体结构上的氚取代现象。但是目前围绕氢-水同位素催化交换的 Pt/SDB 疏水催化剂载体与氚相容性的理论研究还未见报道。为探明 Pt/SDB 疏水催化剂载体在含氚废水处理中的性能变化情况,本工作拟从化学反应热力学角度,对 Pt/SDB 疏水催化剂载体的主要重复结构苯乙烯(styrene)分子上的氢氚取代反应进行理论研究。

1 理论与计算

1.1 苯乙烯分子的微观结构

苯乙烯分子为平面分子,其分子结构示于图 1,按顺序给 C, H 原子编号为 1—16。采用 6-311G 全电子基函数和 B3P86 方法^[6-8] 对苯乙烯分子的结构进行优化计算。其分子所属点群为 C_s ,基态能量为 $-8\ 453.278\ 1\ \text{eV}$,基电子状态为 (X^1A') ,离解能为 $79.000\ 5\ \text{eV}$ 。苯乙烯的平衡键长(l)、键角(α)和谐振频率(ν)列入表 1。

1.2 气体 H_2 和 T_2 的热力学函数

为了计算 SDB 单体之一的苯乙烯分子结构上的氢氚取代反应的热力学函数 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus 随温度的变化,从而计算苯乙烯结构上氢氚取代反应的平衡压力随温度的变化,需计算涉及化学反应的各个分子的熵和焓。通过量子力学直接计算出来的热力学函数,是理想气体的热力学函数。由焓与能量的关系,即 $H = E + PV = E +$

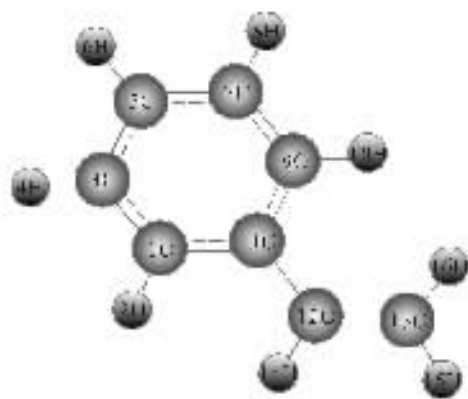


图 1 苯乙烯分子结构

Fig. 1 The structure of styrene

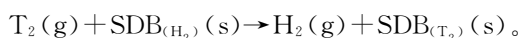
RT ,可以得到气体分子的焓 H 和熵 S 等。利用 Gaussian 03 程序,仍采用 B3P86/6-311G 方法计算出不同温度下氢气及其同位素分子的热力学函数,列于表 2。

1.3 苯乙烯分子的热力学函数

对固体的处理过程中,忽略分子的平动和转动,应用分子的核的振动能 E_V 代替固态时的能量 E ,应用分子的电子和分子的核的振动熵 S_{EV} 代替固态时的熵 S 。而且对于固态分子,由于反应过程中体积变化很小,可以近似认为焓和内能相等, $H = E_V$ 。根据气固反应生成热力学函数近似理论^[7-8],可以得到固态 SDB(H_2, T_2) 单体之一的苯乙烯分子在不同温度下的熵 S 和焓 H 。由于苯乙烯分子上的氢氚取代可能发生在多个位置,因此本工作选择几种不同的取代情况,通过量子力学计算了不同温度下固态 SDB(T_2) 单体之一的苯乙烯分子的热力学函数,结果列入表 3。

1.4 苯乙烯分子的生成热力学函数

苯乙烯分子的氢氚交换反应可表示为



(1)

根据 Born-Oppenheimer 近似,分子运动可分离为核运动和电子运动 2 部分。为了计算上述苯乙烯分子的氢氚交换反应的热力学函数的变化,即 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus ,从而得出氢同位素的吸附平衡分压与温度的变化关系,必须分别计算出电子运动和核运动对上述热力学函数的贡献。量子力学计算发现电子运动对 $T_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 的热力学函数变化,及对 SDB(H_2)(s) 和 SDB(T_2)(s) 的热力学函数变化分别相同。故电子

表 1 苯乙烯分子基态的平衡键长(l)、键角(α)和谐振频率(ν)

Table 1 The structure properties and harmonic frequency of styrene ground state

l/nm		$\alpha/(\text{°})$			ν/cm^{-1}		
0.108 3 (1, 2)	0.139 2 (1, 3)	119.76 (2, 1, 3)	119.02 (2, 1, 11)	121.21 (3, 1, 11)	$\nu_1(\text{A}'')=$ 23.558 2	$\nu_2(\text{A}'')=$ 208.304 5	$\nu_3(\text{A}')=$ 237.072 2
0.140 4 (1, 11)	0.108 2 (3, 4)	119.85 (1, 3, 4)	120.01 (1, 3, 5)	120.14 (4, 3, 5)	$\nu_4(\text{A}'')=$ 420.342 4	$\nu_5(\text{A}'')=$ 454.856 4	$\nu_6(\text{A}')=$ 456.928 7
0.139 3 (3, 5)	0.108 2 (5, 6)	120.29 (3, 5, 6)	119.52 (3, 5, 7)	120.20 (6, 5, 7)	$\nu_7(\text{A}')=$ 572.960 9	$\nu_8(\text{A}')=$ 650.509 6	$\nu_9(\text{A}'')=$ 668.432 4
0.139 6 (5, 7)	0.108 2 (7, 8)	119.94 (5, 7, 8)	120.39 (5, 7, 9)	119.68 (8, 7, 9)	$\nu_{10}(\text{A}'')=$ 725.807 6	$\nu_{11}(\text{A}')=$ 799.741 0	$\nu_{12}(\text{A}'')=$ 817.922 4
0.139 0 (7, 9)	0.108 2 (9, 10)	119.30 (7, 9, 10)	120.85 (7, 9, 11)	119.85 (10, 9, 11)	$\nu_{13}(\text{A}'')=$ 874.148 4	$\nu_{14}(\text{A}'')=$ 952.312 7	$\nu_{15}(\text{A}'')=$ 963.794 4
1.404 9 (9, 11)	0.146 8 (11, 12)	118.02 (1, 11, 9)	118.90 (1, 11, 12)	123.09 (9, 11, 12)	$\nu_{16}(\text{A}'')=$ 1 005.162 9	$\nu_{17}(\text{A}'')=$ 1 026.655 3	$\nu_{18}(\text{A}')=$ 1 030.276 8
0.133 7 (12, 13)	0.108 7 (12, 14)	127.52 (11, 12, 13)	114.34 (11, 12, 14)	118.14 (13, 12, 14)	$\nu_{19}(\text{A}'')=$ 1 048.117 5	$\nu_{20}(\text{A}')=$ 1 056.597 0	$\nu_{21}(\text{A}')=$ 1 070.767 1
0.108 2 (13, 15)	0.108 3 (13, 16)	121.04 (12, 13, 15)	122.88 (12, 13, 16)	116.08 (15, 13, 16)	$\nu_{22}(\text{A}')=$ 1 127.742 5	$\nu_{23}(\text{A}')=$ 1 211.569 0	$\nu_{24}(\text{A}')=$ 1 229.009 6

表 2 H_2 及同位素 T_2 气体分子不同温度下的热力学函数Table 2 The thermodynamic functions of H_2 and T_2 at different temperature

T/K	H_2		T_2	
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
273.16	31.940 7	127.720 8	20.857 2	150.506 0
293.16	32.354 9	129.779 3	21.275 6	152.565 4
313.16	32.769 1	131.699 8	21.689 9	154.485 8
333.16	33.187 5	133.498 9	22.108 3	156.285 0
353.16	33.601 7	135.197 6	22.522 5	157.983 7
373.16	34.020 1	136.800 1	22.940 9	159.590 3
393.16	34.434 3	138.318 9	23.355 1	161.113 3

运动部分对苯乙烯分子的氢氙交换反应的热力学函数贡献为零,只须计算核运动部分对苯乙烯分子的氢氙交换反应的热力学函数贡献。利用式(2)–(4)可计算不同温度下苯乙烯分子氢氙交换反应的生成热力学函数 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus , 结果列入表 4。

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_e^\ominus + \Delta H_n^\ominus \approx E_{\text{V}}^\ominus(\text{SDB}_{(\text{T}_2)}(s)) - E_{\text{V}}^\ominus(\text{SDB}_{(\text{H}_2)}(s)) + H^\ominus(\text{H}_2) - H^\ominus(\text{T}_2) \quad (2)$$

$$\Delta S^\ominus \approx S_{\text{EV}}^\ominus(\text{SDB}_{(\text{T}_2)}(s)) - S_{\text{EV}}^\ominus(\text{SDB}_{(\text{H}_2)}(s)) + S^\ominus(\text{H}_2) - S^\ominus(\text{T}_2) \quad (3)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (4)$$

2 结果和讨论

为了讨论苯乙烯分子氢氘交换反应的平衡常数(K_p)和气体平衡分压比与温度的关系,利用化学反应等温式^[8-10]: $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q_p^\ominus = -RT \cdot \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p^\ominus$,可判断反应的方向和限度。在等 T, p 时,若 $Q_p^\ominus < K_p^\ominus$, $\Delta G < 0$,反应正向自发进行;若 $Q_p^\ominus > K_p^\ominus$, $\Delta G > 0$,反应逆向进行;若 $Q_p^\ominus = K_p^\ominus$, $\Delta G = 0$,反应达平衡。在缺乏 Q_p^\ominus 的情况下,可以利用式(5)^[8-10]和式(6)判断

反应方向。

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_p = -2.303RT \lg K_p \quad (5)$$

$$K_p = p(\text{H}_2) / p(\text{T}_2) \quad (6)$$

从反应平衡常数和气体平衡分压比随温度变化来判断反应方向的梯度。由式(5), (6)的 ΔG^\ominus 与 K_p 及平衡压力比的关系,可计算出反应平衡常数及气体平衡分压比的值。在不同温度下,反应的平衡常数和气体平衡分压比数据列入表 5。

表 5 不同温度下氢氘交换反应的平衡常数和气体平衡分压比
Table 5 The equilibrium constants and partial pressure ratios of substitution reaction of styrene at different temperature

取代位置 (Substitution sites)	T/K	$\lg K_p$	$p(\text{T}_2)/$ $p(\text{H}_2)$	取代位置 (Substitution sites)	T/K	$\lg K_p$	$p(\text{T}_2)/$ $p(\text{H}_2)$
15, 16	273.16	1.313 3	0.048 5	6, 16	273.16	1.378 5	0.041 8
	293.16	1.165 5	0.068 2		293.16	1.224 4	0.059 6
	313.16	1.036 7	0.091 8		313.16	1.090 2	0.081 1
	333.16	0.925 8	0.118 5		333.16	0.975 2	0.105 8
	353.16	0.828 2	0.148 4		353.16	0.873 8	0.133 6
	373.16	0.743 3	0.180 5		373.16	0.785 8	0.163 6
	393.16	0.667 3	0.215 0		393.16	0.707 0	0.196 2
14, 16	273.16	1.358 2	0.043 8	2, 14	273.16	1.457 3	0.034 9
	293.16	1.204 4	0.062 4		293.16	1.300 7	0.050 0
	313.16	1.070 8	0.084 9		313.16	1.164 2	0.068 5
	333.16	0.955 9	0.110 6		333.16	1.047 5	0.089 6
	353.16	0.854 7	0.139 6		353.16	0.945 1	0.113 4
	373.16	0.766 0	0.171 3		373.16	0.855 6	0.139 4
	393.16	0.686 8	0.205 5		393.16	0.775 4	0.167 7
14, 15	273.16	1.429 0	0.037 2	2, 15	273.16	1.514 8	0.030 5
	293.16	1.273 4	0.053 2		293.16	1.352 3	0.044 4
	313.16	1.137 9	0.072 7		313.16	1.221 2	0.061 4
	333.16	1.021 5	0.095 1		333.16	1.089 1	0.081 4
	353.16	0.919 3	0.120 3		353.16	0.982 0	0.104 2
	373.16	0.829 9	0.147 8		373.16	0.889 1	0.129 0
	393.16	0.750 1	0.177 7		393.16	0.805 8	0.156 3
2, 16	273.16	1.379 8	0.041 6	2, 6	273.16	1.543 9	0.028 6
	293.16	1.225 9	0.059 4		293.16	1.379 7	0.041 7
	313.16	1.092 5	0.080 7		313.16	1.238 1	0.057 7
	333.16	0.977 2	0.105 3		333.16	1.115 6	0.076 6
	353.16	0.876 7	0.132 7		353.16	1.008 4	0.098 0
	373.16	0.788 4	0.162 6		373.16	0.915 0	0.121 6
	393.16	0.709 7	0.195 0		393.16	0.831 7	0.147 3

由表 5 可见,以上 8 种情况下苯乙烯分子氘交换反应的平衡常数均较小,其中发生在 2 和 6 位置上氘取代反应的平衡常数最大,即发生在苯环上的氘取代反应的可能性最大,而发生在 15 和 16 位置上氘取代反应的平衡常数最小,如 273.16 K 时,其 K_p 值分别为 34.986 5 和 20.573 1;平衡常数均随温度的上升而下降,说明随温度的上升在苯乙烯分子中 T_2 取代 H_2 的氘交换不利于正向反应的进行。由表 5 可知,平衡分压比 $p(H_2)/p(T_2)$ 以发生在 2 和 6 位置上的氘取代反应时最小,而发生在 15 和 16 位置上的氘取代反应时最大,如温度为 273.16 K 时其值分别为 0.028 6 和 0.048 5;反应的平衡分压比均随温度的上升而上升,这表明随着温度的升高,苯乙烯分子中的 H_2 被 T_2 取代的可能性越来越小,反应 $T_2(g) + SDB_{(H_2)}(s) \rightarrow H_2(g) + SDB_{(T_2)}(s)$ 在高温下不易进行。文献[5]研究了 Pt/SDB 疏水催化剂的氘辐照实验,指出 Pt/SDB 疏水催化剂在氘-水同位素交换的催化反应过程中载体结构上的氘取代率极低,这与我们从化学反应热力学角度的计算结果一致。由表 5 还发现,氘取代发生在 2, 16 和 6, 16 两种情况下的反应平衡常数以及反应的平衡分压比几乎完全重合,这说明如果一个氘取代发生在乙炔基上被固定后,而另外一个氘取代发生在苯环上不同位置时,氘取代反应性质趋于相同。另外,在苯乙烯分子中还存在邻、间和对位的差异,但是通过计算发现这些差异并不明显。

3 结 论

(1) 采用 6-311G 全电子基函数和 B3P86 方法对苯乙烯分子的结构进行了优化计算。根据热力学原理,计算得到了该取代反应在不同温度下的标准生成自由能函变、反应平衡常数及氘取代反应平衡分压比随温度的变化关系。

(2) 结果表明,温度的升高不利于 $T_2(g) + SDB_{(H_2)}(s) \rightarrow H_2(g) + SDB_{(T_2)}(s)$ 氘取代反应正向进行,这与 Pt/SDB 疏水催化剂在氘-水同位素交换的催化反应实验过程中的氘取代研究结论一致,所以为了尽可能减小 SDB 结构上氘置换反应的影响,重水提氘过程中 Pt/SDB 在较高温度下工作可能更有利于其催化活性的发挥。

参考文献:

- [1] Stevens W H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid With Hydrogen Isotopes; Canadian Patent, 907292[P]. 1972.
- [2] 毛世奇,郁婷婷. Pt-C-PTFE 疏水性催化剂的 H_2O-H_2 同位素交换研究[J]. 核化学与放射化学,1990, 12(2): 107-112.
- [3] 毛世奇,缪增星,李 洪,等. 用于水/氘同位素交换的 Pt/SDB 疏水性催化剂的研究[J]. 核化学与放射化学,1987, 9(1): 34-37.
- [4] 傅中华,罗阳明,王和义,等. Pt-SDB 疏水催化剂应用于氘-水同位素交换的实验研究[J]. 核技术, 2004, 27(6): 448-451.
- [5] 但贵萍,杜 阳,杨 勇. 三种疏水催化剂耐氘辐照稳定性初步研究[J]. 核化学与放射化学,2007, 29(1): 44-47.
- [6] 阎世英,马美仲,朱正和. B_2H_6 分子的几何构型[J]. 物理学报,2005, 54(7): 3 106-3 110.
- [7] 张 莉,朱正和,杨本福,等. 氘同位素化合物 TiH_2 , TiD_2 和 TiT_2 的电子振动近似理论方法[J]. 物理学报,2006, 10(55): 5 418-5 423.
- [8] 朱正和,张 莉,罗顺忠,等. 电子振动近似理论和氘同位素在金属钛中的溶解度(三)[J]. 原子与分子物理学报,2006, 23(5): 843-849.
- [9] 周 鲁. 物理化学教程[M]. 北京:科学出版社, 2002: 91-94.
- [10] 王和义,傅依备,朱正和. 金属钯表面吸附氘同位素的量子力学计算[J]. 化学物理学报,2005, 18(3): 341-345.