

高等学校教材



# 高等无机化学



 高等教育出版社

高等学校教材

# 高等无机化学

Gaodeng Wuji Huaxue

辛 剑 王慧龙 主 编



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

## 内容简介

本书是为高等院校化学化工类专业高等无机化学课程而编写的。全书共分为8章,包含元素起源、周期系的发展与核化学,分子的对称性和群论,无机化合物的制备、分离与表征,配位化学,有机金属化学,原子簇化学,无机固体化学和生物无机化学章节内容。本书内容简明,注意与基础无机化学的衔接,注意反映多学科领域的交叉与渗透成果。

本书可作为高等学校无机化学专业硕士研究生和化学、化工及相关专业高年级本科生的教材,也可供相关专业研究人员和教师参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

高等无机化学/辛剑,王慧龙主编. —北京:高等教育出版社, 2010.6

ISBN 978-7-04-029177-3

I. ①高… II. ①辛…②王… III. ①无机化学-研究生-教材 IV. ①O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第060620号

策划编辑 殷 英 责任编辑 董淑静 封面设计 李卫青 责任绘图 杜晓丹  
版式设计 余 杨 责任校对 杨凤玲 责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京印刷一厂

开 本 787×1092 1/16  
印 张 19.75  
字 数 450 000

购书热线 010-58581118  
咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landraco.com>  
<http://www.landraco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010年6月第1版  
印 次 2010年6月第1次印刷  
定 价 30.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 29177-00

# 前 言

20世纪中叶,无机化学度过一段低潮期后发展迅猛,大有“复兴”之势。新的分子、化合物大量涌现,新的概念、新的研究方法的不断出现,推动着无机化学理论和实际应用的飞速进展。21世纪无机化学发展呈现两大特点:一是无机化学和化学中其他学科的交叉,如金属有机化学、原子簇化学、超分子化学、无机固体化学、生物无机化学等,在宏观上大大扩展了无机化学的研究领域。二是在方法上更加重视现代物理实验技术和方法,在微观上对无机化合物、超分子纳米材料等的研究更为深入;无机化学学科的研究成果已经渗入、遍及科学和技术的众多领域。为此,研究生教材必须跟上学科发展,在保证掌握基础知识的前提下,应体现学科最新发展的理论、技术和方法。

大连理工大学高等无机化学教学团队,在建设无机化学与实验国家级精品课程的同时,组织了教学经验丰富、科研颇有成就的编写队伍,又投入建设高等无机化学精品课程。根据研究生生源特点,结合自身的教学经历和体会,在教材体系的设计内容的选择以及反映学科渗透交叉的趋势等方面,试图供给研究生最新信息,体现当代科技特点,使研究生可以站在更高层面上,更大范围地了解化学在全球性科技领域中的重要作用。

本书精选高等无机化学内容,紧扣当代无机研究前沿,力求突出以下特点:

1. 内容简明严谨,适合工科研究生教学;
2. 注重高等无机化学与基础无机化学内容的衔接;
3. 反映无机化学与有机化学、材料科学、生命科学等多学科领域的交叉与渗透;
4. 注重无机化学的实验方法和技术,简要介绍无机合成方法,并有机地融合无机化合物的性能、结构和表征手段;
5. 列出无机化学研究领域近年来多部重要参考书目与相关文献,有利于了解学科进展。

本书共分8章,其内容简述如下:

**第1章,元素起源、周期系的发展与核化学。**从元素起源、元素周期系发展的独特视角,介绍了核化学的基本知识,基于相对论效应剖析了周期系复杂规律的内因。

**第2章,分子的对称性和群论。**系统介绍了分子的对称性与群论的基本知识,简明阐述了群论的重要应用(杂化轨道的构建、分子轨道的构建及分子振动光谱)。

**第3章,无机化合物的制备、分离与表征。**介绍了当前无机化合物合成研究领域常用的合成方法,围绕合成产物的分离提纯方法及其结构和性质的表征手段进行了深入浅出的阐述。

**第4章,配位化学。**重点介绍了过渡金属配合物的成键理论,讨论了配合物的电子吸收光谱的特点。并介绍了配合物的性质、化学反应和制备方法等方面的知识。

**第5章,有机金属化学。**以有机金属化合物的成键和结构为主线,讨论过渡金属羰基和类似羰基以及不饱和链烃和环状多烯烃的化合物合成、性质及应用。

**第6章,原子簇化学。**围绕非金属簇合物和金属簇合物等,对原子簇化学的基本内容进行了阐述。

**第7章,无机固体化学。**介绍了固相反应的机理、影响因素及在合成化学中的应用;还介绍了晶体生长的机理以及相图的应用。

**第8章,生物无机化学。**围绕金属酶与金属蛋白的结构、性能和催化机理这一主线,将该领域最新的研究成果和发展动态介绍给广大读者。

参加本书编写的人员及分工为:辛剑(第1,2章),王慧龙(第4,5章),胡涛(第3,6章),刘淑芹(第7章),孙英姬(第8章),辛剑、王慧龙进行了统稿与定稿。

本书可作为化学、化工及其相关专业硕士研究生和高年级本科生的教材,也可供从事无机化学及相关学科研究的科学工作者参考。为便于读者更好地使用本书,我们建立了高等无机化学课程网站,读者可登录网址:<http://inorchem.dlut.edu.cn>,浏览和下载高等无机化学电子教案、素材库及其他教学资源。

本书承西北大学唐宗薰教授惠予审阅,为本书稿提供了许多宝贵修改和补充意见,确保本书质量的提高。由于无机化学发展快、内容广,编者水平有限,书中难免出现一些不当之处,希望读者对书中错误、不足之处提出批评并给以指正。

编 者

2009年11月

# 目 录

## 第 1 章 元素起源、周期系的发展与

### 核化学 ..... 1

#### 1.1 元素的起源 ..... 1

##### 1.1.1 轻元素的合成 ..... 2

##### 1.1.2 重元素的合成 ..... 3

#### 1.2 核结合能 ..... 3

#### 1.3 核衰变及其规律 ..... 5

##### 1.3.1 核衰变的方式 ..... 5

##### 1.3.2 核衰变速率 ..... 6

##### 1.3.3 核衰变率用于年代鉴定 ..... 8

#### 1.4 诱发核反应——人工合成元素 ..... 9

##### 1.4.1 诱发核反应的分类 ..... 9

##### 1.4.2 铀、钍、钷和钷的人工合成 ..... 10

##### 1.4.3 铀后元素的合成 ..... 11

##### 1.4.4 核能的利用——原子能 反应堆 ..... 13

##### 1.4.5 超重元素稳定存在的 可能性 ..... 15

##### 1.4.6 锕系元素与锕系理论 ..... 17

#### 1.5 元素周期系的展望 ..... 19

#### 1.6 元素周期系的相对论效应 ..... 23

##### 1.6.1 原子体系的重要 相对论效应 ..... 23

##### 1.6.2 相对论效应对重元素 性质的影响 ..... 24

#### 参考文献 ..... 28

#### 习题 ..... 28

## 第 2 章 分子的对称性和群论 ..... 30

### 2.1 对称操作与对称元素 ..... 30

#### 2.1.1 旋转操作与旋转轴 ..... 31

#### 2.1.2 反映操作与对称面 ..... 32

#### 2.1.3 反演操作与对称中心 ..... 32

#### 2.1.4 旋转反映操作与映转轴 ..... 32

#### 2.1.5 恒等操作 ..... 33

### 2.2 分子点群 ..... 34

#### 2.2.1 群的定义与基本性质 ..... 34

#### 2.2.2 化学中重要的点群 ..... 36

#### 2.2.3 分子所属点群的确定 ..... 40

### 2.3 特征标表 ..... 41

#### 2.3.1 群的表示 ..... 41

#### 2.3.2 特征标表 ..... 43

#### 2.3.3 不可约表示的性质 ..... 44

#### 2.3.4 可约表示的确定和约化 ..... 46

### 2.4 对称性与群论在无机化学中的 应用 ..... 51

#### 2.4.1 杂化轨道的构建 ..... 51

#### 2.4.2 分子轨道的构成 ..... 52

#### 2.4.3 群论与振动光谱 ..... 61

#### 参考文献 ..... 65

#### 习题 ..... 65

## 第 3 章 无机化合物的制备、

### 分离与表征 ..... 67

### 3.1 无机化合物的合成方法 ..... 67

#### 3.1.1 高温合成 ..... 68

#### 3.1.2 高压合成 ..... 72

#### 3.1.3 水热与溶剂热合成 ..... 75

#### 3.1.4 化学气相沉积 ..... 78

#### 3.1.5 微波合成及等离子体合成 ..... 80

#### 3.1.6 无机光化学合成 ..... 80

### 3.2 无机分离技术 ..... 81

#### 3.2.1 沉淀分离法 ..... 82

#### 3.2.2 萃取分离法 ..... 84

3.2.3 离子交换分离法 .....	84	5.5 金属卡宾和卡拜配合物 .....	163
3.2.4 膜分离法 .....	86	5.6 有机金属化合物在 催化中的应用 .....	166
3.3 无机化合物的物理表征 .....	88	参考文献 .....	174
3.3.1 X射线衍射 .....	89	习题 .....	175
3.3.2 红外与拉曼光谱 .....	92	<b>第6章 原子簇化学</b> .....	177
3.3.3 紫外-可见光谱法 .....	93	6.1 硼烷和杂原子硼烷 .....	177
3.3.4 核磁共振波谱法 .....	94	6.1.1 硼烷 .....	177
3.3.5 电子显微镜 .....	96	6.1.2 碳硼烷及金属碳硼烷 .....	180
3.3.6 电感耦合等离子体光谱 .....	99	6.1.3 金属硼烷 .....	182
3.3.7 热分析技术 .....	100	6.1.4 硼烷中的键合和 结构理论 .....	183
参考文献 .....	102	6.2 碳的簇合物 .....	187
习题 .....	103	6.2.1 富勒烯 .....	187
<b>第4章 配位化学</b> .....	104	6.2.2 富勒烯金属包合物 .....	190
4.1 配合物中的成键作用与 电子结构 .....	104	6.2.3 碳纳米管 .....	192
4.1.1 配体场理论 .....	104	6.3 金属原子簇 .....	195
4.1.2 分子轨道理论 .....	105	6.3.1 过渡金属簇合物的 成键与键价 .....	195
4.2 配合物的电子光谱 .....	114	6.3.2 三核过渡金属簇合物 .....	200
4.2.1 原子和自由离子的 微观态和光谱项 .....	114	6.3.3 四核过渡金属簇合物 .....	202
4.2.2 光谱项图 .....	120	6.3.4 四核以上的过渡 金属簇合物 .....	203
4.2.3 电子跃迁 .....	125	6.3.5 过渡金属原子簇化合物的 应用 .....	205
4.2.4 电荷迁移光谱 .....	127	参考文献 .....	206
4.3 配合物的磁性 .....	128	习题 .....	206
4.3.1 磁化率和分子磁矩 .....	128	<b>第7章 无机固体化学</b> .....	208
4.3.2 过渡金属配合物的磁性 .....	129	7.1 固相反应 .....	208
4.4 配合物的化学反应与制备 .....	131	7.1.1 固相反应的分类 .....	209
4.5 超分子化学及分子组装 .....	138	7.1.2 影响低温固相反应的 因素 .....	209
参考文献 .....	144	7.1.3 低温固相反应的特点 .....	211
习题 .....	144	7.1.4 固相反应机理 .....	212
<b>第5章 有机金属化学</b> .....	147	7.1.5 固相反应产物的表征 .....	213
5.1 金属烷基化合物 .....	147		
5.2 金属羰基化合物 .....	150		
5.3 $\pi$ 键有机金属化合物 .....	157		
5.4 金属茂夹心配合物 .....	159		

7.1.6 低温固相反应在合成 化学中的应用·····	213	8.2.3 酶的催化功能·····	247
7.2 固体生长·····	215	8.2.4 生物模拟和生物灵感 人工酶·····	248
7.2.1 晶体生长热力学·····	215	8.3 金属蛋白和金属酶及其分类·····	249
7.2.2 晶体生长动力学·····	220	8.3.1 金属蛋白及其按生物 功能的分类·····	250
7.2.3 相图及其在晶体生长中的 应用·····	226	8.3.2 金属酶·····	250
7.3 固体中的缺陷·····	228	8.3.3 金属蛋白和金属酶按金属 离子的分类·····	251
7.3.1 缺陷的普遍性·····	228	8.4 典型的金属蛋白和金属酶及 其生物模拟·····	256
7.3.2 缺陷的分类·····	229	8.4.1 分子氧的活化·····	256
7.3.3 研究晶体缺陷的意义·····	234	8.4.2 氧载体·····	258
7.4 无机固体材料与应用·····	235	8.4.3 加氧酶·····	270
参考文献·····	239	8.4.4 电子传递酶·····	276
习题·····	240	8.4.5 水解酶·····	278
<b>第8章 生物无机化学</b> ·····	241	8.4.6 维生素 B <sub>12</sub> ·····	280
8.1 生命元素·····	241	8.5 生物无机化学的应用及 发展趋势·····	281
8.1.1 生命必需元素·····	242	8.5.1 在工业中的应用·····	281
8.1.2 生命必需元素在体内的 动态平衡·····	242	8.5.2 在医药中的应用·····	283
8.1.3 微量元素的拮抗作用和 协同作用·····	243	8.5.3 生物无机化学的发展 趋势·····	285
8.1.4 有毒元素·····	243	参考文献·····	286
8.1.5 金属离子在生物体中的 作用·····	244	习题·····	288
8.2 酶·····	245	<b>附录</b> ·····	289
8.2.1 酶的化学本质与特征·····	246	<b>索引</b> ·····	299
8.2.2 酶的命名、分类及酶编码·····	246		



## 元素起源、周期系的发展与核化学

基础无机化学介绍了原子中核外电子重排所引起的一类化学规律和基本原理,讨论过元素原子结构的周期性以及元素和化合物性质变化的一般规律性,很少或没有涉及原子核的问题,因为在通常条件下发生的化学变化中,不引起原子核的变化。但在合适条件下原子核也会发生转变,产生另一类化学变化,即原子核中的中子和质子重新组合而引起的化学变化,通常称为核化学。核化学与元素起源、元素周期系的发展密切相关。本章将结合核化学的一些基本知识,介绍星球中过去和现在发生的核反应、幻数和稳定岛理论、超铀元素的合成,从相对论效应的角度,认识超铀元素化学性质与元素周期性的偏离以及元素周期系的发展。

### 1.1 元素的起源

20 世纪后半叶,科学家提出了元素起源学说(genesis theory),这是科学史上的重要理论成果之一。

根据宇宙正在膨胀的现象,科学家推理,150 亿年之前,自然界的物质都集中在一个很小的区域内,后来在一次称之为“大爆炸”的事件中炸开。据信,爆炸后大约 1 s 之后温度降至大约  $10^{10}$  K。在这个温度下,大爆炸产生的基本粒子,包括质子和中子,动能太大,以致无法相互结合。然而,宇宙的温度随着它的膨胀而下降,运动速度减慢了粒子在各种力影响下很快“黏结”在一起。其中,有强力和电磁力的作用,强力是存在于质子之间、中子之间以及它们相互之间的短程强吸引力,它使粒子结合起来形成原子核;电磁力是存在于电荷之间的长程作用力,它将电子束缚在核周围形成原子。靠这类作用力,在大爆炸后的 3 min 内形成了 ${}^1_1\text{H}$ 、 ${}^2_1\text{H}$ 、 ${}^3_2\text{He}$ 、 ${}^4_2\text{He}$  等核素。此后,宇宙的膨胀,温度下降以至于难以再发生核聚变反应。据此学说宇宙发生爆炸 2 h 后,绝大多数物质是由 ${}^1\text{H}$  和 ${}^4\text{He}$  组成,此后变化不大,氢元素和氦元素至今仍是宇宙中丰度最大的元素(图 1-1),它们合在一起占宇宙质量的 99%,原子数的 99.9%。然而,在星球内部的高温和高密度下,通过核反应也产生了其他各种元素和无以数计的各种各样物质。

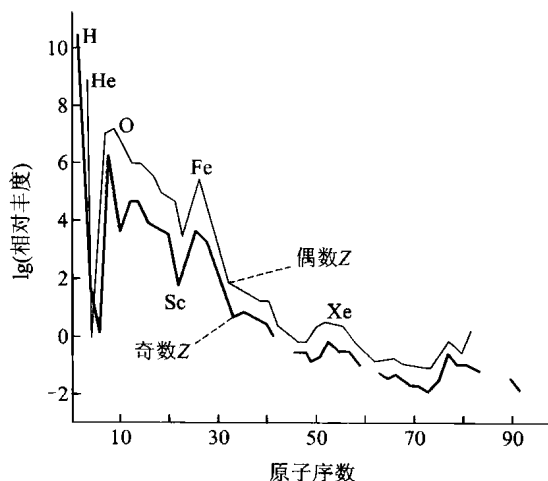


图 1-1 元素的宇宙丰度(相对丰度是指该元素相对于  $10^6$  个 Si 原子的原子数)

### 1.1.1 轻元素的合成

与上述元素与物质形成有关的亚原子粒子的物性数据列于表 1-1。由这些亚原子粒子形成的百余种元素以其独有的原子序数( $Z$ )相互区分之, $Z$  是原子核中的质子数。同一元素各种同位素之间是用质量数( $A$ )加以区分, $A$  是核中质子( $Z$ )和中子( $N$ )的总数。具有相同质子数和中子数的一类原子称为核素,常用的化学符号为  ${}^A_ZX$ ,符号中  $X$  是元素符号,左上角  $A$  表示质量数,左下角  $Z$  是原子序数,例如,核素  ${}^{12}_6C$  称为碳-12。

表 1-1 亚原子粒子的物性数据

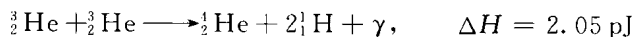
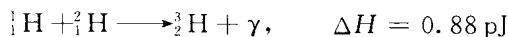
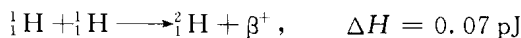
粒子	符号	质量/ $u^*$	质量数	电荷/ $e^{**}$
电子	$e$	$5.486 \times 10^{-4}$	0	-1
质子	$p$	1.007 276 4	1	+1
中子	$n$	1.008 664 9	1	0
光子	$\gamma$	0	0	0
中微子	$\nu$	0	0	0
正电子	$\beta^+$	$5.486 \times 10^{-4}$	0	+1
$\alpha$ 粒子	$\alpha$		4	+2
$\beta$ 粒子	$\beta$		0	-1
$\gamma$ 粒子	$\gamma$		0	0

\* 原子质量单位:  $1 u = 1.660 565 5 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。

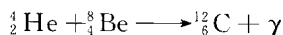
\*\* 元电荷:  $1.602 177 33 \times 10^{-19} \text{ C}$

人们认为最早的星球是由氢和氦原子云凝聚形成的,氢和氦原子云在重力作用下收缩造成

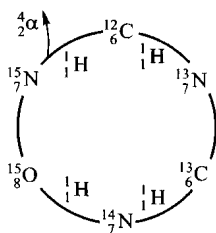
星球内部的高温和高密度。随着核的融合,开始发生核聚变反应。最初,发生的是氢核燃烧反应,这个过程放出大量的能量,此过程实质是由4个氢核聚合成氦核的热核反应:



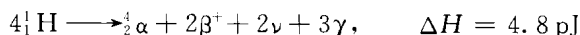
接着聚合成碳核:



继续发生的是碳核燃烧反应(燃烧循环),以图示之:



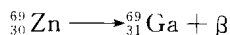
净结果是4个质子转变为1个 $\alpha$ 粒子,放出4.8 pJ的热量:



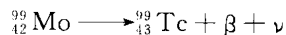
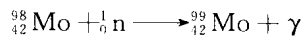
由此开始,每个核素与 $\alpha$ 粒子结合依次产生 ${}^{16}_8\text{O}$ , ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ , ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ , ${}^{28}_{14}\text{Si}$ 和 ${}^{32}_{16}\text{S}$ 等,直到 ${}^{48}_{22}\text{Ti}$ 。较轻核聚变时,在星球内部形成原子序数等于或小于26(Fe)的各种元素,确切地说,这些元素是核聚变反应的产物。较重的核则通过裂变也生成 ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ ,上述两种过程都是放热过程。在非常高的温度和压力条件下存在一个平衡过程,以产生相对较高丰度的铁及其周围的元素。

### 1.1.2 重元素的合成

比铁重的元素由各种不同的耗能过程产生,其中包括俘获自由中子的核反应。例如, ${}^{68}_{30}\text{Zn}$ 俘获中子形成 ${}^{69}_{30}\text{Zn}$ ,后者发生 $\beta$ 衰变转化为 ${}^{69}_{31}\text{Ga}$ 。



在中子通量高的条件下(例如在超新星上),一个核可以连续俘获多个中子成为更重的同位素。中子数增加到一定程度后核即发射出一个电子,使原子序数增加,产生新的元素。例如:



${}^{99}_{43}\text{Tc}$ 再吸收中子,逐步形成更重的元素。

## 1.2 核结合能

原子核是由质子和中子所组成,但是原子核的质量总是小于其总核子质量之和。例如, ${}^2_1\text{H}$

(氘核)含一个质子和一个中子,氘核的质量为  $2.0135520 \text{ u}$ ; 而一个质子和一个中子的质量和为  $1.0072764 \text{ u} + 1.0086649 \text{ u} = 2.0159413 \text{ u}$  二者相差  $0.0023893 \text{ u}$ 。这种原子核质量与其组成核子质量总和之间的质量差称为原子核的质量亏损  $\Delta m$ 。

Einstein 认为,质量是能量的储备形式,他提出了著名的质-能转换公式,将能量与质量和光速联系起来:

$$E = mc^2 \quad (1-1)$$

根据式(1-1)可以得到核能学的一个公式:

$$\Delta E = \Delta mc^2 \quad (1-2)$$

利用式(1-2)可以计算核形成过程的能量变化。质量亏损,意味着核形成时放出能量。核子结合成原子核时释放出的能量称为原子核的结合能(nuclear binding energy) $E_B$ 。例如, $^2\text{H}$ 核的结合能为

$$\begin{aligned} E_B(^2\text{H}) &= \Delta E = (\Delta m)c^2 \\ &= 0.0023893 \text{ u} \times 1.6605655 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{u}^{-1} \times (2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \\ &= 3.5658328 \times 10^{-13} \text{ J} \approx 0.356 \text{ pJ} \end{aligned}$$

核子之间作用力的作用范围约为  $1 \text{ fm}(1 \times 10^{-15} \text{ m})$ ,当两个核子之间距离处于如此短小时,就会发生强吸引,同时释放出很大的能量,这种吸引力称为强核力(strong nuclear force)。实验证明,能量为  $4.0055 \times 10^{-12} \text{ pJ}$  的中子(称为热中子)被  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 $^1\text{H}$ 原子吸收时生成 $^2\text{H}$ ,同时放出  $0.356 \text{ pJ}$  的热量,此数值与计算得到的 $^2\text{H}$ 核的结合能相符。

核的结合能因核内核子数不同而不同。因此,特定的核素有特定的结合能,为了比较各种核素的稳定性,可以计算核素的平均结合能( $\overline{E}_B$ ),即用原子核的结合能除以质量数:

$$\overline{E}_B = E_B/A \quad (1-3)$$

它表示由核子结合成原子核时,平均每个核子所释放的能量,例如 $^2\text{H}$ 核的平均结合能:

$$\overline{E}_B(^2\text{H}) = \frac{0.356}{2} \text{ pJ} = 0.178 \text{ pJ}$$

$^4_2\text{He}$ ,  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{16}_8\text{O}$  和  $^{56}_{26}\text{Fe}$  的平均结合能分别为  $1.13 \text{ pJ}$ ,  $1.23 \text{ pJ}$ ,  $1.28 \text{ pJ}$  和  $1.40 \text{ pJ}$ 。图 1-2 表示出平均核结合能随质量数变化的趋势。

由图可见:

(1) 轻核区的平均核结合能随质量数增加,曲线呈上升趋势,且在质量数为 4 的倍数处出现峰值如 $^4_2\text{He}$ ,  $^8_4\text{Be}$ ,  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{20}_{10}\text{Ne}$  和  $^{24}_{12}\text{Mg}$ ; 处于低谷的是 $^6_3\text{Li}$ ,  $^{10}_5\text{B}$  和  $^{14}_7\text{N}$  等,峰顶处的是偶-偶核,即  $Z$  和  $N$  均为偶数,低谷处的是奇-奇核。

(2) 曲线中部的中等质量核的平均结合能最高,例如 $^{56}_{26}\text{Fe}$  的 $\overline{E}_B = 1.40 \text{ pJ}$ ,而且多数核的平均结合能接近于一个常数, $^{64}_{30}\text{Zn}$  至  $^{120}_{50}\text{Sn}$  的 $\overline{E}_B = 1.38 \text{ pJ}$ 。

(3) 重核区( $A > 200$ )的平均核结合能比中等核要小,例如铀核约为  $1.21 \text{ pJ}$ 。

不难想象,如果将平均核结合能小的核聚变成平均核结合能大的核,则会释放出巨大的能量,这是氢弹和热核反应的基础。例如,2个 $^2_1\text{H}$ 聚合为1个 $^4_2\text{He}$ ,可以放出  $3.81 \text{ pJ}$  的能量:

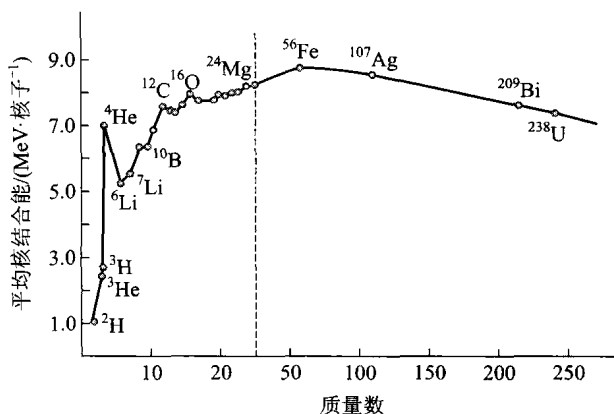


图 1-2 平均核结合能  $\bar{E}_b$  对质量数  $A$  的关系图

( $1 \text{ MeV} = 1.6021892 \times 10^{-16} \text{ kJ}$ )

$$1.13 \times 4 \text{ pJ} - 0.178 \times 4 \text{ pJ} = 3.81 \text{ pJ}$$

如果聚合成  $1 \text{ mol } \frac{4}{2}\text{He}$  可放出  $2.30 \times 10^9 \text{ kJ}$  的能量, 对比  $1 \text{ mol}$  氢气燃烧生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  放出的能量为  $242 \text{ kJ}$ , 核反应相对一般化学反应, 放出的能量要大很多(本例为 7 个数量级)。

若将重核裂变成中等质量的核时, 也将放出巨大的能量, 这是原子弹和反应堆的理论基础。例如,  $^{238}\text{U}$  裂变为两个中等核放出  $40 \text{ pJ}$  的能量:

$$1.38 \times 238 \text{ pJ} - 1.21 \times 238 \text{ pJ} = 40 \text{ pJ}$$

$1 \text{ mol } ^{238}\text{U}$  裂变放出  $2.4 \times 10^{13} \text{ J}$  的能量。

## 1.3 核衰变及其规律

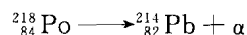
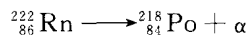
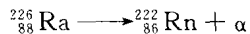
### 1.3.1 核衰变的方式

迄今已发现的核素有 2000 多种, 其中绝大多数是不稳定核素。不稳定的原子核能自动地放射出射线或者发射粒子变成另一种原子核, 这种过程称为核衰变(nuclear decay)。具有这种特性的核素称为放射性核素; 不具备这种性质的核素称为稳定核素。

常见的核衰变方式有  $\alpha$  衰变、 $\beta$  衰变和  $\gamma$  衰变。

#### 1. $\alpha$ 衰变

$\alpha$  衰变是指放射性核发射  $\alpha$  粒子变为另一种核的过程, 例如:

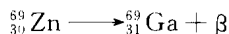


通常, 衰变前的原子核称为母体, 衰变后生成的原子核称为子体。 $\alpha$  衰变后, 子体的质量数比母

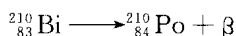
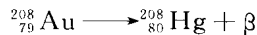
体的减少 4, 质子数减少 2, 即子体与母体相比, 在元素周期表中向左移动了两格, 这就是  $\alpha$  衰变的位移定则。

## 2. $\beta$ 衰变

$\beta$  衰变是指放射性核放射出电子变为另一种核的过程, 例如, 前已述及  ${}^{69}_{31}\text{Ga}$  的形成过程就是  $\beta$  衰变的结果:



又如:



$\beta$  衰变后, 子核与母核的质量数相同, 但质子数增加 1, 即在元素周期表中, 子体比母体向右移动了一格, 这是  $\beta$  衰变的位移定则。此外,  $\beta$  衰变还有  $\beta^+$  衰变和电子俘获衰变。

## 3. $\gamma$ 衰变

$\gamma$  衰变是指放射性核发射  $\gamma$  光子(射线)的过程。例如:



核激发态  ${}^{222}\text{Rn}^m$  发射  $\gamma$  射线后跃迁到低能态, 此过程中原子核的质量数和质子数均不变, 只是能量状态发生了改变。通常在  $\alpha$  和  $\beta$  衰变过程中, 由于原子核处于激发态, 所以这些过程往往伴随有  $\gamma$  射线放射。

### 1.3.2 核衰变速率

核衰变是个随机过程, 并非在某一瞬间所有放射性原子核同时衰变, 而是有先有后, 但由于放射性核的数目巨大, 衰变服从统计规律。

核衰变遵循一级反应速率定律, 即

$$r = \lambda c \quad (1-4)$$

式中,  $r$  为衰变速率,  $c$  为浓度,  $\lambda$  为反应速率常数(也称衰变常数)。

其积分速率方程为

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -\lambda t \quad (1-5)$$

式中,  $c_0$  为  $t = 0$  时的浓度,  $c_t$  为  $t$  时刻的浓度,  $t$  为时间。

每一核衰变反应也可看做是基元单分子反应, 常用半衰期  $t_{1/2}$  描述核衰变的速率, 半衰期  $t_{1/2}$  是指单一的放射性核素衰变过程中, 放射性核的数目减少到原数目的一半所需的时间。  $t_{1/2}$  与衰变常数  $\lambda$  之间的关系为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (1-6)$$

原子核的衰变常数与它的半衰期成反比关系, 衰变常数由原子核本性决定, 它表征核素衰变的快慢程度, 习惯上人们常用半衰期来表示。不同的放射性核素, 其半衰期差别很大, 短的远不到

1 s, 长的达到 10 亿年。例如,  $^{214}\text{Po}$  的半衰期为  $1.6 \times 10^{-4}$  s,  $^{60}\text{Co}$  的半衰期为 5.3 a,  $^{238}\text{U}$  的  $\alpha$  衰变的半衰期是  $4.5 \times 10^9$  a。

由于核衰变放射出的粒子是可以精确计数的, 因此核衰变的速率方程, 通常用存在的原子核数目  $N$  表述, 而不用浓度  $c$  表示, 即

$$r = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1-7)$$

衰变速率  $r$ , 简称衰变率, 是指一定量的放射性核素在一个很短的时间间隔内发生衰变的核数除以时间间隔。

核衰变速率的积分方程为

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t \quad (1-8)$$

式中,  $N_0$  为在  $t = 0$  时存在的原子核数,  $N$  为在时间  $t$  时存在的原子核数。利用式(1-6), 得到  $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ , 代入式(1-8), 即

$$\ln \frac{N_0}{N} = \frac{t \ln 2}{t_{1/2}} \quad (1-9)$$

利用式(1-9)可以计算放射性物质衰变到某一数量时需要的时间。

已知:

$$N = \frac{mN_A}{M} \quad (1-10)$$

式中,  $N_A$  为 Avogadro 常数,  $M$  为核素摩尔质量。

根据式(1-7), 得到  $N = r/\lambda$ , 将  $\lambda$  用  $\ln 2 / t_{1/2}$  代之, 并将  $N$  代入式(1-10), 整理得

$$m = \frac{rMt_{1/2}}{N_A \ln 2} \quad (1-11)$$

$$t_{1/2} = \frac{N \ln 2}{r} \quad (1-12)$$

用式(1-12)可以计算核素的半衰期。

**例 1-1** 钚(Pu)是一种核燃料, 现有 1.00 mg  $^{239}\text{Pu}$  样品以  $2.3 \times 10^6$  计数  $\cdot \text{s}^{-1}$  的速率衰变, 试计算  $^{239}\text{Pu}$  的半衰期。

**解:** 由式(1-10)得

$$N = \frac{mN_A}{M} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ g} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{239 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.52 \times 10^{18}$$

代入式(1-12)有

$$t_{1/2} = \frac{N \ln 2}{r} = \frac{2.52 \times 10^{18} \times 0.693}{2.3 \times 10^6} \text{ s} = 7.6 \times 10^{11} \text{ s} = 2.4 \times 10^4 \text{ a}$$

迄今在自然界存在的放射性核素, 大多数是具有多代母子体连续衰变关系的, 即在衰变过程中, 母体是放射性核素而子体也是放射性核素。当母体衰变生长出子体, 子体同时又发生衰变, 因此各放射性核素的量是随时间变化的, 这种现象称为连续衰变。

这种由母体放射性核素与一系列子体放射性核素组成的系列称为放射系 (radioactive series)。在自然界中, 已知存在着 3 个天然放射系: 铀放射系、钍放射系和锕放射系。图 1-3 表示的是铀放射系。

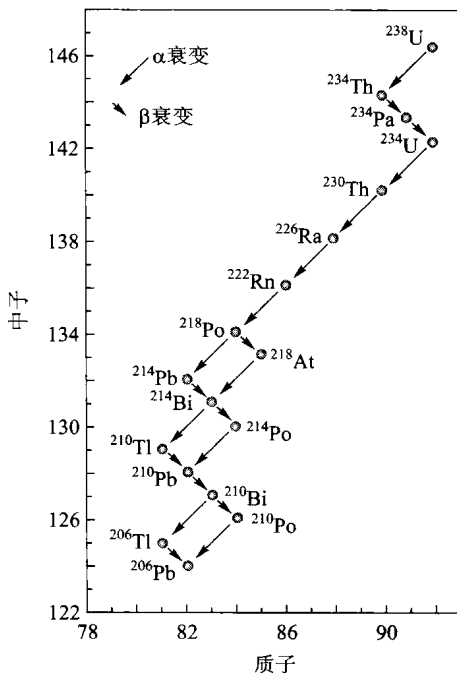


图 1-3 铀放射系

3 个天然放射系的特点:

- (1) 经过多次  $\alpha$  衰变和  $\beta$  衰变。
- (2) 最终都生成  $Z = 82$  的稳定铅同位素。
- (3) 中间都生成  $Z = 86$  的气体氡子体放射体核素。

在人工合成了铀后, 又增添了镎放射系, 镎属于  $4n+1$  系, 由  ${}^{241}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{2 \text{ 步衰变}} {}^{237}_{92}\text{Np} \xrightarrow{11 \text{ 步衰变}} {}^{209}_{83}\text{Bi}$ , 包括 15 种核素。

### 1.3.3 核衰变率用于年代鉴定

根据矿物中不同核素的相对丰度和有关的半衰期, 就可以估算地球年龄或年代鉴定。

例 1-2 某种沥青铀矿, 其中  ${}^{238}\text{U}$  与  ${}^{206}\text{Pb}$  的相对质量丰度为 22:1, 已知  ${}^{238}\text{U}$  的半衰期  $t_{1/2}$  为  $4.9 \times 10^9$  a, 估算地球年龄  $t_{\text{地球}}$ 。

解: 已知  $m({}^{238}\text{U}) : m({}^{206}\text{Pb}) = 22 : 1$ , 则

$$n({}^{238}\text{U}) : n({}^{206}\text{Pb}) = (22/238) : (1/206) = 19 : 1$$



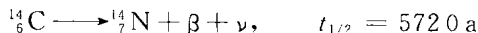
假定： $^{206}\text{Pb}$  均由  $^{238}\text{U}$  衰变而来（参见图 1-3），则地球诞生时， $n(^{238}\text{U}) = 20 \text{ mol}$ ， $n(^{206}\text{Pb}) = 0 \text{ mol}$ ；即  $N_0(^{238}\text{U}) = 20 \text{ mol}$ ， $N(^{238}\text{U}) = 19 \text{ mol}$ 。已知， $t_{1/2}(^{238}\text{U}) = 4.5 \times 10^9 \text{ a}$ ，据式(1-9)得

$$t_{\text{地球}} = \frac{t_{1/2} \cdot \ln(N_0/N)}{\ln 2} = \frac{4.5 \times 10^9 \text{ a} \times \ln(20/19)}{0.693} = 3.3 \times 10^8 \text{ a}$$

按照同样的道理，可以近似计算动、植物死亡的年代，只是需要知道死亡植物中  $^{14}\text{C}$  与  $^{12}\text{C}$  的物质的量比。此方法的依据是大气中  $^{14}\text{N}$  与宇宙射线的中子反应连续生成  $^{14}\text{C}$ ：



$^{14}_6\text{C}$  又发生衰变：



达到平衡时，大气中  $\text{CO}_2$  的  $n(^{14}_6\text{C}) : n(^{12}_6\text{C}) = 1.0 \times 10^{-12}$ 。活着的动、植物从大气中吸收  $\text{CO}_2$ ，动物和人体食取植物，因而都有同样的  $^{14}\text{C}$  与  $^{12}\text{C}$  的物质的量比。当动、植物死亡后，吸入  $^{14}_6\text{C}$  活动停止，而  $^{14}_6\text{C}$  的衰变却不间断地进行，故  $^{14}_6\text{C}$  与  $^{12}_6\text{C}$  物质的量比下降。如果测得此比值，与活体中的比值 ( $10^{-12}$ ) 比较，则可估算出动、植物死亡的时间。

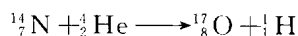
例 1-3 测得某古尸  $n(^{14}_6\text{C}) : n(^{12}_6\text{C}) = 0.5 \times 10^{-12}$ ，计算古尸的年代。

解：已知大气中  $\text{CO}_2$  的  $n(^{14}_6\text{C}) : n(^{12}_6\text{C}) = 1.0 \times 10^{-12} = N_0$ ， $t_{1/2} = 5720 \text{ a}$ ，借助式(1-9)得

$$t = \frac{t_{1/2} \ln(N_0/N)}{\ln 2} = \frac{5720 \text{ a}}{0.693} \times \ln \frac{1.0 \times 10^{-12}}{0.5 \times 10^{-12}} = 5720 \text{ a}$$

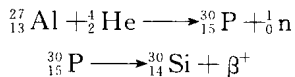
## 1.4 诱发核反应——人工合成元素

诱发核反应(induced nuclear reaction)是由一个轰击粒子和一个靶核发生碰撞而引发的核反应。其中轰击粒子是运动粒子，靶核是静止的粒子。1919年 Rutherford 完成了第一个诱发核反应，他是在研究  $^{214}\text{Po}$  放射的  $\alpha$  粒子的性质时实施的，用  $\alpha$  粒子为入射粒子轰击  $^{14}\text{N}$  核，发现核转变成  $^{17}\text{O}$  核，同时放出质子：



### 1.4.1 诱发核反应的分类

1934年，Joliot-Curie 用  $\alpha$  粒子轰击  $^{27}\text{Al}$  时，获得了第一个人工放射性核素  $^{30}_{15}\text{P}$ ， $^{30}_{15}\text{P}$  半衰期为 2.50 min， $^{30}_{15}\text{P}$  能发射正电子，进行  $\beta^+$  衰变变为稳定的  $^{30}_{14}\text{Si}$ ：



此后，人们用各种高能粒子轰击各种元素，获得了 2000 多种放射性核素，这些高能粒子包括  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta^+$ 、 $\gamma$ 、 $\text{n}$ 、 $\text{p}$  和  $\text{d}({}^2_1\text{H})$  等。

按照轰击粒子的种类不同，可把诱发核反应分为

(1) 荷电粒子核反应 由  $\alpha$  粒子、质子( $\text{p}$ )或氦核( $\text{d}$ )引起的反应。也有质量大于  $\alpha$  粒子的重离子引起的反应，如  $^{12}\text{C}$ ， $^{58}\text{Fe}$  等。