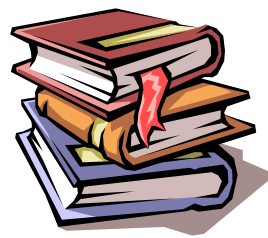


第 18 章 核化学简介



Chapter 18 Introduction to Nuclear Chemistry

教学要求

1. 了解有关放射性核素和放射性衰变的概念；
2. 会正确书写核化学方程式；
3. 了解放射性碳-14 测定年代法；
4. 了解核能和核能利用的基本概念；
5. 简单了解人工核反应和超铀元素合成的基本内容。

课时分配 (4 学时)

1. 放射性核素和放射性衰变：(2 学时)
放射性衰变和放射系
核化学方程、半衰期和放射性活度
放射性碳-14 纪年
2. 核能和核能利用：(1 学时)
核素的平均结合能
核裂变
核聚变
3. 人工核反应和超铀元素的合成：(1 学时)
人工核反应
超铀元素的合成

前言

前面各章的注意力集中在单质及其化合物的性质、结构和化学反应上，核外电子往往起着支配作用。本章简要介绍核化学(nuclear chemistry)，它是研究核反应及其在化学中的应用的科学。与以前各章的化学反应不同，核反应只涉及原子核的变化。

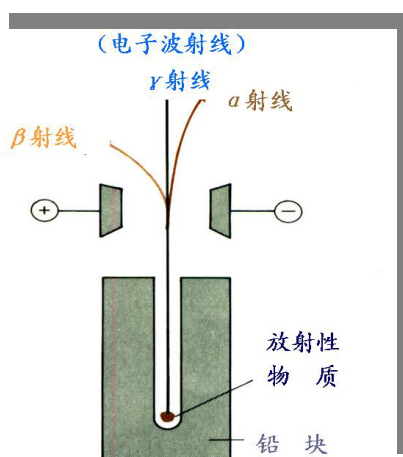
核化学与人类关系密切。放射性同位素在医学上广泛用作诊断工具和治疗手段，特别是治疗癌症。作为示踪原子，它们被用来研究化合物的结构和化学反应机理，研究生物器官的功能。放射性同位素还被用来测定重要历史遗物的年代。核能的利用曾经开创了一个时代，既能制造破坏力极大的核武器，也能用于发电等和平目的。

18.1 放射性核素和放射性衰变

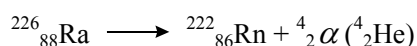
核子(nucleon)是组成原子核的粒子, 质子和中子都是核子; **核素(nuclide)**则指确定数目的质子和中子结合而成的原子核。核素的化学符号为 ${}^A_Z\text{E}$ 。迄今已知的核素共有 2 000 多种, 大多数为不稳定核素, 即放射性核素。

18.1.1 放射性衰变和放射系

核素自发发射射线的性质叫作**放射性**(radioactivity), **放射性衰变**(radioactive decay)是一种过程, 在这种过程中, 原来的核素(母体)或者变为另一种核素(子体), 或者进入另一种能量状态。根据发射出射线的性质可将最常见的衰变方式分为 α 衰变、 β 衰变和 γ 衰变三大类。

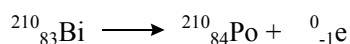


α 衰变是指放射性核发射 α 粒子衰变为另一种核的过程。例如:

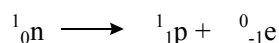


α 粒子是 He 的原子核, α 衰变中, 子体的核电荷和质量数比母体分别减少 2 和 4。核电荷数减少 2 意味着子核在元素周期表中的位置左移 2 格, 这叫作 α 衰变的位移定则。

β 衰变是指放射性核发射电子变为另一种核的过程。 β 射线是由原子核发射出来的高速电子流, 在核化学方程式中, 将 β 粒子表示为 ${}^0_{-1}\text{e}$ 或 ${}^0_{-1}\beta$ 。例如:

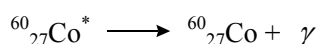


β 衰变中, 子体的核电荷数比母体增加 1, 而质量数不变。 β 衰变的位移定则是, 子核在元素周期表中的位置右移 1 格。一次 β 衰变相当于将 1 个中子转化为质子:



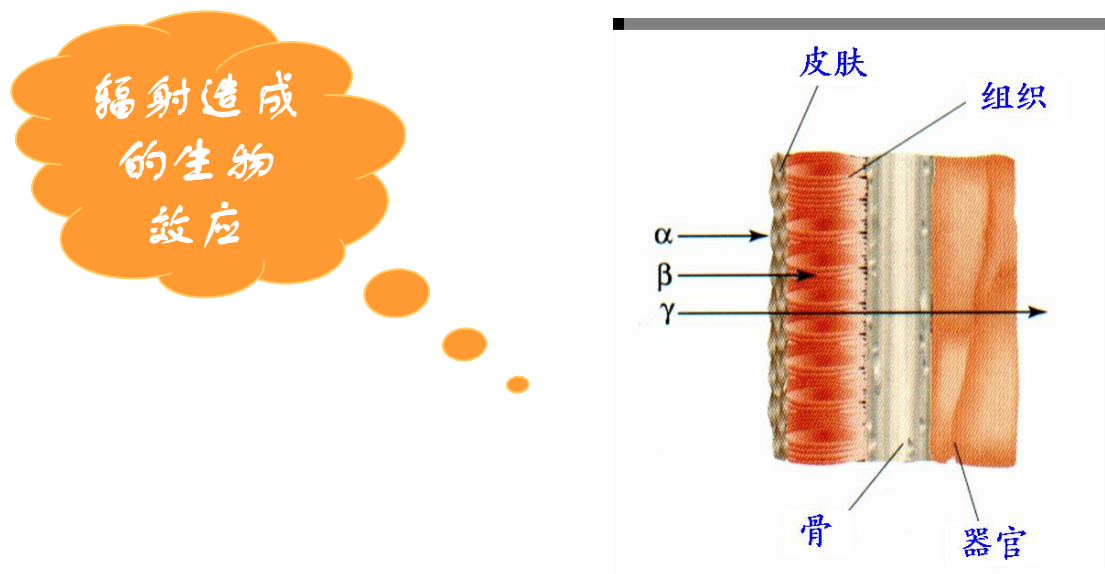
需要指出的是, 电子并不是组成原子核的一种核子! 打个比方, 两块金属撞击时放出火花, 您却不能认为金属中含有火花。

γ 衰变是指激发态原子核发射 γ 射线的过程。 γ 射线由高能光子组成, 或者说它是波长很短的电磁波(参见图 1.2), 在核化学方程式中表示为 γ 。 γ 衰变过程中, 原子核的质量数和电荷数均不变, 改变的只是能量的状态。例如, 激发态 ${}^{60}\text{Co}^*$ 衰变为低能态(或基态) ${}^{60}\text{Co}$ 的过程:

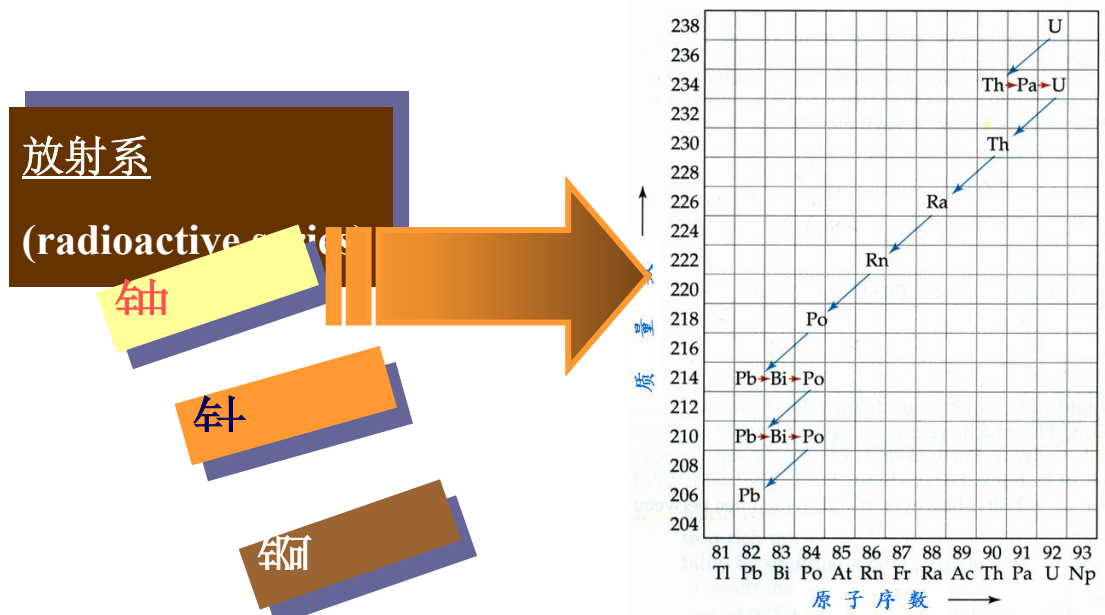


由于 α 衰变和 β 衰变过程中原子核处于激发态, 因而往往伴随发射 γ 射线。如果没有特殊

需要，核化学方程式中不表示出 γ 射线，上述 $^{226}_{88}\text{Ra}$ 和 $^{210}_{83}\text{Bi}$ 发生衰变的方程都作了这种省略。



迄今在自然界存在的放射性核素大多具有多代母子体衰变关系。母体放射性核素经多代子体放射性核素最后衰变生成稳定核素，这一过程中发生的一系列核反应被称之为放射系 (radioactive series)。已知存在着三个天然放射系，根据不同的母体分别叫作铀系、钍系和锕系。铀系的母体为铀-238，最终形成稳定核素铅-206。



18.1.2 核化学方程、半衰期和放射性活度

1. 核化学方程式

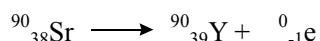
核化学方程用于表示各种核变化过程。与化学反应方程式不同，核素的符号之后不需表明状态。书写核化学方程式需要遵守两条规则：(a) 方

程式两端的质量数之和相等；(b) 方程式两端的原子序数之和相等。您可以用两条规则检查本教材中所有的核化学方程式。

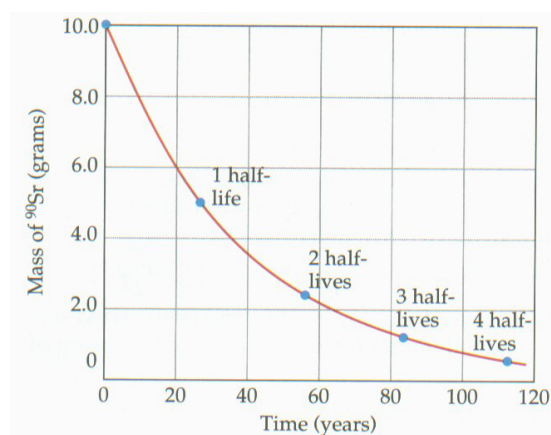
2. 半衰期

原则上讲，我们应该能够从自然界得到三个天然放射系中的所有核素，但事实并非如此。这是因为不同核素发生衰变的速率不同。有些放射性核素(例如铀-238)衰变速率很慢，尽管是不稳定核素，仍然能够存在于自然界；有些放射性核素则在以秒计(或短于秒)的时间内完全衰变为它的子体，显然无法从自然界找到。

放射性核素的衰变速率用半衰期表示，符号为 $t_{1/2}$ 。半衰期(half-life)是指任何量的放射性核素减少一半所经历的时间。每种核素都有其特征的半衰期。例如，锶-90 的衰变反应

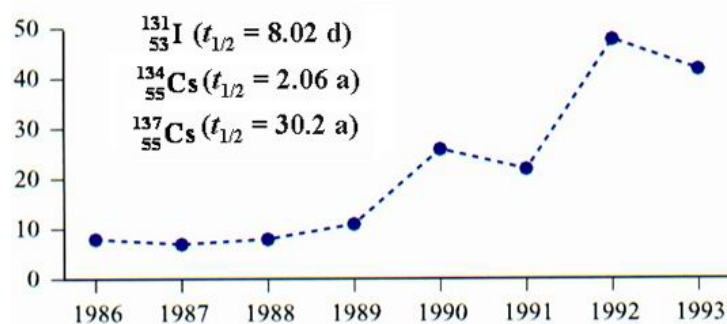


的半衰期为 29 a，如果将 10.0 g 锶-90 同位素放置 29 年，其质量就是 5.0 g；如果再放置 29 年，就余下 2.5 g 了。



放射性核素的半衰期短至 10^{-6} s，长至 10^{15} a。衰变反应半衰期的一个重要特征是，它不受外界条件(温度、压力等)的影响，也不受化合状态的影响。后一事实给核废料的处理带来困难。化学方法可以使有毒化学制剂分解为无毒物种(如用次氯酸盐将 CN^- 分解为 N_2 和 CO_3^{2-})，但对放射性造成的毒性却无可奈何：溶液中的放射性物质转化为沉淀后仍然具有放射性，一个化学物种的放射性也不会因为转化为另一物种而消失。

切尔诺贝利 4 号反应堆爆炸灾难后的几年内，乌克兰 0-14 岁儿童中甲状腺癌的发病人数。



3. 放射性活度及其单位

假定样品中含有 10 000 个放射性核素，

它们显然不会同时发生衰变。这是因为, 如果出现那种情况, 就不会有半衰期的概念了。我们只知道这些原子核终将衰变, 但对一个指定的原子核而言, 却无法知道衰变何时发生。尽管如此, 我们还是能够通过实验观察得到一个统计结果。放射性活度(activity)即通过实验观察得到的放射性物质的衰变速率。

放射性活度的 SI 单位为 Bq(贝可), 1 Bq 相当于每秒发生 1 次衰变。Bq 单位太小, 实际上常用 kBq(千贝可)、MBq(兆贝可)等作单位。

过去一直采用 Ci(居里)为单位, 1 Ci 相当于每秒发生 3.7×10^{10} 次衰变(1 g 镭-226 的衰变速率)。居里和贝可两种单位目前尚在并行使用, 它们之间的换算关系是:

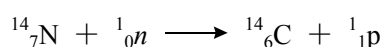
$$1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{Bq}$$

实际工作中经常用到比活度概念。比活度是指样品中某核素的放射性活度与样品总质量之比, 单位为 $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{mCi} \cdot \text{g}^{-1}$ 等。

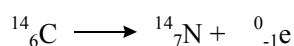
18.1.3 放射性碳-14 纪年

由上可知, 不论镭-90 由 10.0 g 衰变为 5.0 g 还是由 5.0 g 衰变为 2.5 g, 所需的时间都是 29 a. 或者说, 衰变反应半衰期与反应物的起始浓度无关。美国化学家利比(Libby W F)巧妙地利用这一性质发明了放射性碳-14 测定年代法(radiocarbon-14 dating), 因此获得 1960 年诺贝尔化学奖。

自然界的放射性碳-14 是由宇宙射线中子轰击高层大气中的氮原子形成的:



反应中产生的碳-14 以 5730 a 的半衰期发生 β 衰变:



方 法: 放射性碳-14 测定年代法(radiocarbon-14 dating)

依 据: 衰变反应半衰期与反应物的起始浓度无关

假 定: 大气中碳-14 与碳-12 的比值是恒定的

利 比: 获得 1960 年诺贝尔化学奖



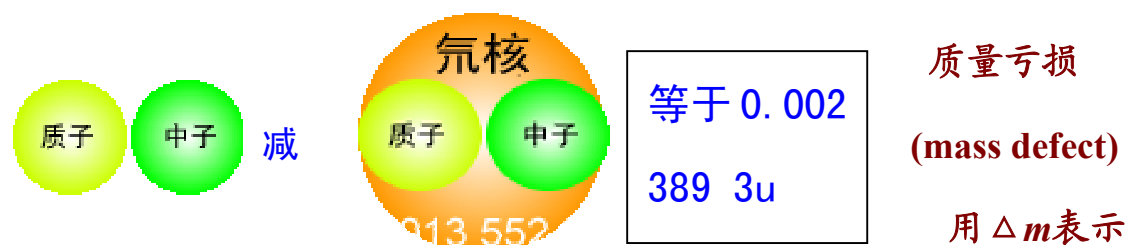
碳-14 纪年法的一个重要假定是，大气中碳-14 与碳-12 的比值是恒定的。碳-14 进入了大气中的 CO_2 ，后者通过光合作用进入植物体内复杂的含碳有机分子，动物体内的碳-14 则是进食这些植物而来的。由于活体动植物不断地补充含碳化合物，体内碳-14 与碳-12 的比值得以保持恒定，并与大气中相应的比值相同。然而有机体一旦死亡，不再从外界摄取含碳化合物，体内的碳-14 因衰变而逐渐减少，上述的比值也随之减小。测量生物遗骸的碳-14/碳-12 比值并与大气中的比值作比较，就可以估算该遗骸生活的年代。例如，如果比值只及大气比值的一半，我们不难得出结论：被研究的对象生活在约 5730 年之前。生物体内的碳-14 起着钟的作用，生物体死亡的那一刻，“钟针”就开始行走了。

碳-14 纪年法不能用来确定 5 万年以前的物体的年龄。这是因为已经经历了大约 10 个半衰期，物体中碳-14 的浓度太低，以致无法得到准确的测量结果。

18.2 核能和核能利用

18.2.1 核素的平均结合能

核子之间靠核力(nuclear force)结合成原子核，核力是核子之间的短程强吸引力，作用范围为 2 fm。



减少的能量即核的结合能(nuclear binding energy), 符号用 E_B 。

既然由核子结合成原子核时质量减少了 Δm ，根据爱因斯坦的质能关系式($\Delta E = mc^2$)，其能量应该相应地减少。减少的能量即核的结合能(nuclear binding energy), 符号用 E_B 。例如， ${}^2\text{H}$ 核的结合能为：

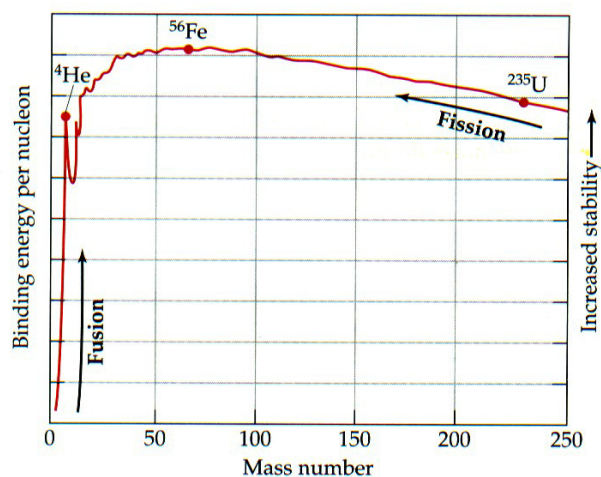
$$E_B({}^2\text{H}) = \Delta mc^2 = 931.5 \text{ MeV}\cdot\text{u}^{-1} \times 0.002\,389\,3 \text{ u} \approx 2.225\,6 \text{ MeV}$$

式中的常数 $931.5 \text{ MeV}\cdot\text{u}^{-1}$ 是与质量 1u 对应的能量。

核素的平均结合能(ε)曲线：平均结合能(average binding energy)是指核子结合为原子核的过程中，每个核子平均释放的能量，即结合能除以质量数所得的商值。例如 ${}^2\text{H}$ 核的 ε 值为 $1.112\,8 \text{ MeV}$ 。 ε 值的大小反映了原子核的稳定性，平均结合能越大，原子核越稳定。

曲线表明，平均结合能最大的核素是质量数处在 50 至 60 之间的核素。从该区间的边界出发，朝前和朝后的曲线均呈下降趋势。**这种趋势奠定了核能利用的基**

基础：重核裂变为较轻核(如图中朝右的箭头所示)和轻核聚变为较重核(如图中朝上的箭头所示)的过程都是放能反应。

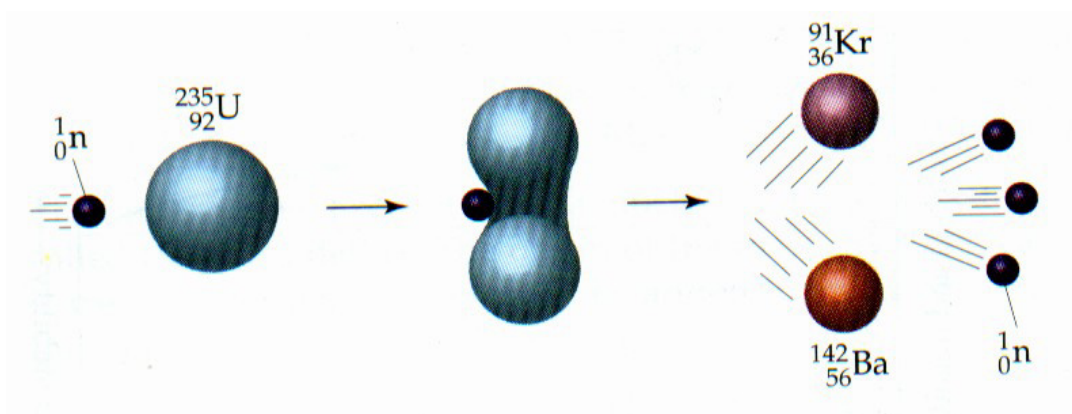


18.2.2 核裂变

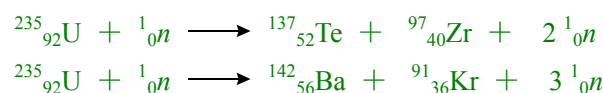
核裂变(nuclear fission)是大核分裂为小核的过程。普通的核武器和核电站都依赖于裂变过程产生的能量。

1. 铀-235 的裂变与核武器

铀-235 裂变是最早发现的核裂变：



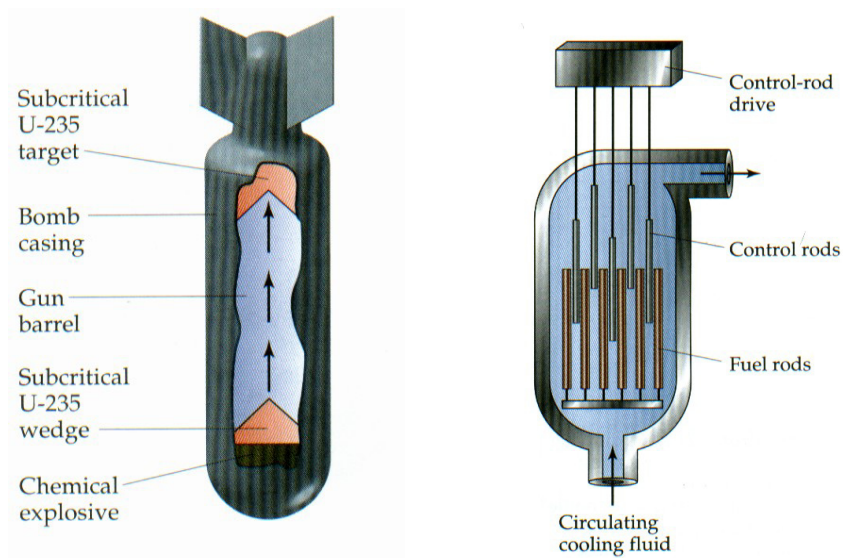
铀-235 的裂变产物中存在 35 种元素的 200 多种同位素(大部分是放射性同位素), 表明它以多种不同的方式发生裂变. 反应 18.8 和 18.9 是其中的两种：



两个反应产生的中子数分别为 2 和 3。研究表明, 铀-235 的每次裂变平均产生 2.4 个中子。假定每次裂变产生 2 个中子, 它们将会诱发另外两次裂变并产生 4 个中子, 4 个中子又诱发 4 次裂变并产生 8 个中子, 如此等等。以这种方式发生的反应叫链反应(chain reaction)。

随着链反应的进行，裂变次数和释放的能量迅速增加，如果不加以控制，结果将导致爆炸。

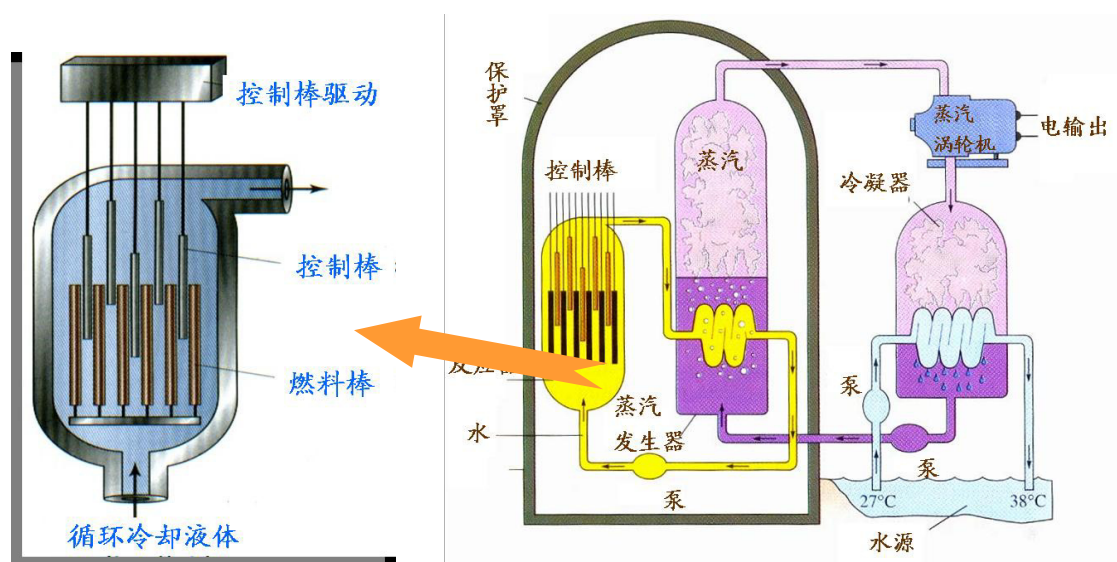
为了使链反应能够发生，裂变材料的质量必需大于某一最小质量。否则，产生的中子在有机会轰击其他原子核之前，会从裂变材料样品中逸出。如果逃逸的中子太多，链反应将终止。对给定的裂变材料而言，足以维持链反应正常进行的质量叫临界质量(critical mass)。铀-235的临界质量约为 1 kg，质量超过 1 kg 则发生爆炸。



2. 核反应堆

的

核反应堆(nuclear reactor)是通过受控核裂变反应获得核能的



反应堆运转原理如下:

1) 一种有代表性的核燃料为 UO_2 饼，装在锆材或不锈钢材的燃料棒中。天然铀矿中 ^{235}U 的丰度仅为各种铀同位素的 0.715%，制成 UO_2 之前需经富集使之达到约 3%。

2) 中子数的控制由控制棒完成, 控制棒材料采用中子俘获能力较大的硼、镉或铅。存在链反应中断的危险时提升控制棒, 存在堆心过热的危险时使控制棒下降。关堆操作也是由控制棒完成的。

3) 循环冷却液体将裂变反应产生的热带出堆心, 通过热交换将另一循环系统的循环水加热至 300℃, 高温水蒸气推动发电机发电。

第二次世界大战结束后, 科学家迅速将原子能的利用转向和平用途。前苏联于 1954 建成世界上第一座核电站; 32 年之后也是前苏联, 发生了切尔诺贝利反应堆爆炸灾难(见副篇)。它的成就推动了原子能的和平利用, 在它那里发生的灾难却加重了人们对核电安全性的担心。至今已有 30 多个国家和地区的 400 多座核电站处在运行之中。

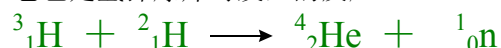
为了改变地区能源分布不平衡的状况和改善商品能源的总体结构, 我国于 1982 年决定采取稳妥、积极发展核电的方针。由上图不难看出, 核电在我国总电力供应中所占的分量很小, 这种状况至今(1994 年)仍无明显变化。在能源供应趋紧的形势下, 大力发展核电不失为解决一条途径。

核动力发电不产生废气和煤灰, 没有传统电厂那种“吞云吐雾”的场面。从这一角度, 算得上一种清洁能源。但如果考虑核废料, 则是另一回事了。除了安全方面的担心外, 核废料处理是科学家和有关国家政府发展核电的又一只“拦路虎”, 迄今未能找到一种绝对安全的核废料处理方法。目前可行的一种方案是将固化后的核废料装入不锈钢桶, 安放在地层深处与人类生活环境基本隔绝的废料库。需要放射化学家研究的课题是, 在今后数万年甚至数十万的期间内, 这些放射性废物在地下水作用下进入生物圈的可能性和途径。

18.2.3 核聚变

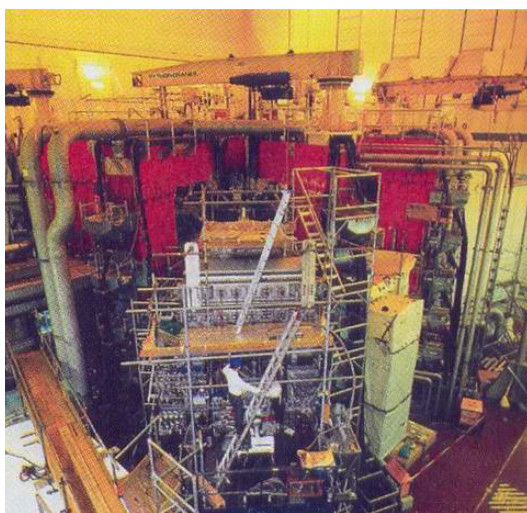
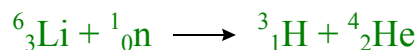
由两个或多个轻核聚合形成较重核的过程叫核聚变(nuclear fusion)。由平均结合能曲线不同区域的斜率不难推断, 轻核聚变释放的能量比重核裂变时大得多。

聚变反应需要很高的反应温度, 因而又叫热核反应(thermonuclear reaction), 以聚变反应为基础的核武器叫热核武器。反应温度最低的一个聚变反应是氚核(^3_1H)与氘核(^2_1H)之间的反应, 它也是氢弹爆炸时发生的反应:



该反应在 40 000 000 °C 条件下即可进行, 原子弹爆炸可以提供这样的高温。氢弹就是利用装在其内部的一个小型铀原子弹爆炸产生的高温引爆的。

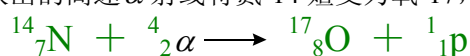
氚在自然界含量丰富, 普通水中氚的含量为 0.03%。氚作为热核武器的原料, 主要通过 ^6_3Li 的核反应制造:



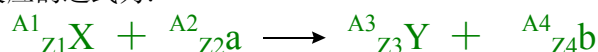
18.3 人工核反应和超铀元素的合成

18.3.1 人工核反应

人工核反应是指原子核受中子、质子、 α 粒子、重粒子(例如原子核 $^{12}_6\text{C}$)等轰击而形成新核的**核嬗变过程(nuclear transmutation)**。第一个核嬗变反应是卢瑟夫在 1919 年实现的, 他用镭放出的高速 α 射线将氮-14 嬗变为氧-17, 并释放 1 个质子:



人工核反应的通式为:

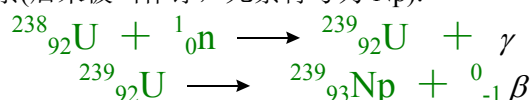


式中 X 为靶核, a 为入射粒子, Y 为产物核, b 为出射粒子。通常简写为 $^{A1}\text{X}(\text{a},\text{b})^{A3}\text{Y}$, 例如, 反应(18.12)可简写为 $^{14}\text{N}(^4\alpha, ^1\text{p})^{17}\text{O}$ 。

人工核反应的实现, 使科学家在实验室合成已知元素的新核素和新的化学元素成为可能。

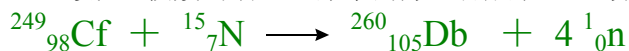
18.3.2 超铀元素的合成

1940 年之前, 已知元素都是自然界存在的元素。就在那一年, 科学家用中子轰击铀-238 原子的方法制得了第一个人工元素。首先形成不稳定核素铀-239, 后者发生 β 衰变生成原子序数为 93 的新元素(后来被叫作镎, 元素符号为 Np):



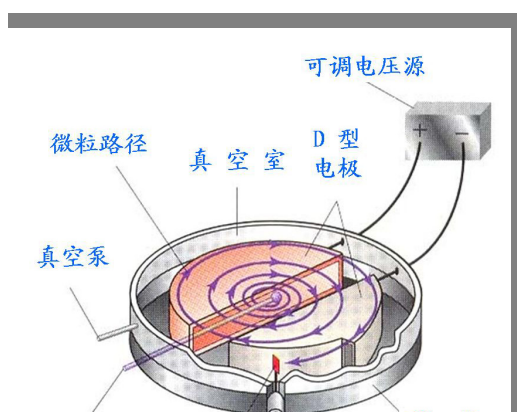
从那时起, 许多新元素陆续被合成。由于这些元素在周期表中处于铀元素之后, 因而叫作**超铀元素(transuranium elements)**。

1970 年, 通过氮-15 核轰击锫-249 原子的方法合成了 105 号元素 **杜(Db)**:



杜是个超锕系元素, **超锕系元素(transactinide elements)**是指原子序数大于 103 的元素, 即周期表中处于锕系元素之后的元素。

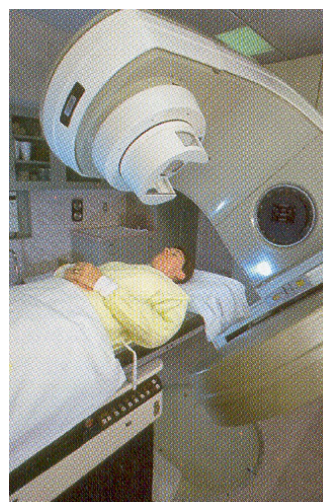
超锕系元素的合成是通过以重核粒子为入射粒子的人工核反应实现的。重粒子(Z_1)轰击重靶核(Z_2)形成超重复合核($Z_1 + Z_2$), 后者放出中子或 α 粒子后得到超锕系元素。合成的困难在于: 随着质子数越来越多, 质子间的库仑斥力越来越大, 原子核也越来越不稳定。尽管如此, 科学家们仍在孜孜不倦地通过这种途径寻找更多的新元素。



放射性的应用

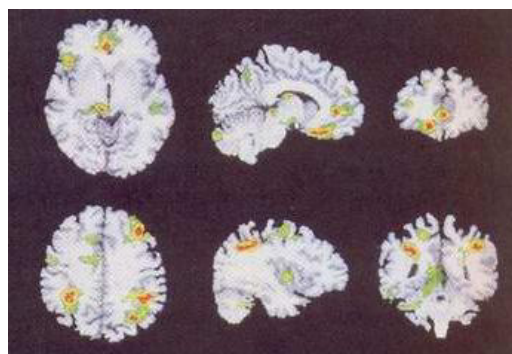
1. 射线疗法 (*radiation therapy*)

是指用高能射线治疗疾病的方法，它是人类战胜癌症的一种重要武器。



2. 放射性示踪剂在医学中的应用

放射性示踪剂以某种化合物的形式给药，诊断是根据这些放射性化合物进入人体特定部位并在那些部位浓集的能力。



3. 放射性示踪剂用于研究化学反应机理和化合物的结构

匈牙利化学家海维西 (*G Hevesy*) 首次将放射性示踪剂用于化学研究，获得了 1943 年诺贝尔化学奖。

亚硫酸盐与硫磺生成硫代硫酸盐。产物 $S_2O_3^{2-}$ 离子中的两个 S 原子是否处于同样的化学环境？



结果：掺入的那个 S 原子

(^{35}S) 与 SO_3^{2-} 离子中的那

