

目 录

40.1 绪论	1
1.1 同位素的预言	1
1.2 同位素的发现	3
1.3 原子量的 ^{12}C 基准	10
参考文献	16
40.2 同位素的分布	17
2.1 同位素稳定性的规律	17
2.1.1 质量和能量	17
2.1.2 同位素的稳定范围	19
2.1.3 偶-奇规则	21
2.2 同位素的丰度	23
2.2.1 同位素的丰度	23
2.2.2 幻数核	26
2.2.3 壳层模型	26
2.3 地球上同位素分布的涨落	28
2.3.1 同位素组成的恒定性及其涨落	28
2.3.2 氧同位素的分布	30
2.3.3 天然水中氘和氧同位素的分布	33
2.3.4 引起同位素分布涨落的机理	36
2.4 元素的起源和演化	36
参考文献	44
40.3 同位素及其化合物的物理性质	45
3.1 光谱中的同位素效应	45
3.1.1 同位素分子和同位素效应	45
3.1.2 光谱中的同位素效应	47
3.2 正、仲氢和正、仲氘	59

• v •

3.2.1 核自旋	59
3.2.2 正、仲分子	61
3.2.3 正、仲分子的极限浓度	62
3.2.4 正、仲氢和氘的平衡组成	65
3.3 同位素化合物的物理性质	70
3.3.1 氢和氘的物理性质	71
3.3.2 重水的物理性质	80
3.3.3 氦同位素的物理性质	104
参考文献	108
40.4 稳定同位素分析	109
4.1 质谱计分析	109
4.2 水的同位素分析	115
4.2.1 密度法分析	116
4.2.2 水的同位素全分析	120
4.2.3 水的红外光谱分析	121
4.3 其他分析方法	123
4.3.1 光谱分析	123
4.3.2 中子活化分析	125
4.3.3 气相色谱分析	125
4.3.4 核磁共振分析	127
参考文献	127
40.5 热力学同位素效应	128
5.1 同位素交换反应	128
5.1.1 同位素浓度表示法	128
5.1.2 同位素交换反应	129
5.1.3 同位素交换反应的分类	130
5.1.4 同位素交换反应的特点	131
5.2 等几率分布	132
5.2.1 等几率浓度和等几率平衡常数	133
5.2.2 平衡常数和分离系数	136
5.2.3 偏离等几率分布的校正	142
5.3 同位素交换反应平衡常数的统计力学计算	146

5.3.1 Boltzmann 分布定律	146
5.3.2 配分函数	149
5.3.3 同位素交换反应平衡常数	153
5.3.4 同位素交换反应平衡常数的计算	156
5.4 Bigeleisen-Mayer 函数	165
5.4.1 Bigeleisen-Mayer 函数	165
5.4.2 同位素效应的基本规律	168
5.5 氢同位素的分布系数及其周期性	171
5.6 相平衡中的同位素效应	177
5.6.1 蒸汽压的同位素效应	177
5.6.2 蒸汽压同位素效应的理论计算	181
5.6.3 水的蒸汽压同位素效应	184
5.6.4 蒸汽压同位素效应的实验测定	187
40.6 动力学同位素效应	190
6.1 同位素取代对化学反应速度的影响	190
6.2 动力学同位素效应的碰撞理论	192
6.3 动力学同位素效应的统计理论	197
6.4 分子内的同位素效应和分子间的同位素效应	202
6.4.1 动力学同位素效应的分类	202
6.4.2 分子内的同位素效应	204
6.4.3 分子间的同位素效应	205
6.5 由实验数据求算动力学同位素效应	209
6.6 溶液中进行的化学反应的同位素效应	214
6.7 生物学同位素效应	219
40.7 同位素交换反应的机理和动力学	223
7.1 同位素交换反应的机理	223
7.2 同位素交换反应动力学	225
7.3 氢同位素的交换反应	232
7.3.1 氢交换与化学键的性质	232
7.3.2 有机化合物 C—H 键中的氢交换	234
7.3.3 在催化剂作用下的氢交换	238

7.4 其他元素的同位素交换	241
7.4.1 氧同位素交换	241
7.4.2 碳和氮的同位素交换	246
7.5 复杂的同位素交换反应动力学	248
40.8 同位素分离	253
8.1 历史	253
8.2 同位素分离方法的分类	255
8.3 同位素分离的级联理论	258
8.3.1 分离单元	258
8.3.2 级和级联	261
8.3.3 最小级数和最小回流比	263
8.3.4 理想级联	265
8.4 轻元素同位素的分离方法	272
8.4.1 电解法	272
8.4.2 蒸馏法	276
8.4.3 化学交换法	281
8.5 重元素同位素的分离方法	287
8.5.1 扩散法	287
8.5.2 热扩散法	289
8.5.3 气体离心法	292
8.5.4 电磁分离法	294
8.6 其他分离方法	297
8.6.1 电泳	297
8.6.2 分子蒸馏	299
8.6.3 吸收、吸附和气体色谱	300
8.6.4 离子交换	301
8.6.5 分级结晶和分级沉淀	302
8.6.6 动力学同位素效应	303
8.6.7 光化学	304
8.6.8 超流动性	306
8.7 重水生产	307
8.7.1 精馏法	308

8.7.2 化学交换法	310
8.7.3 几种方法的比较	312
40.9 稳定同位素化合物合成	316
9.1 同位素标记化合物的命名	316
9.2 稳定同位素化合物合成的特点	317
9.3 氘的标记化合物	318
9.3.1 氘标记无机化合物	318
9.3.2 氘标记有机化合物	323
9.4 其他稳定同位素标记化合物	326
9.4.1 氮的标记化合物	326
9.4.2 碳的标记化合物	330
9.4.3 氧的标记化合物	331
40.10 附录	333
10.1 元素的同位素组成(1979)	333
10.2 元素和核素的宇宙丰度	342
10.3 Bigeleisen-Mayer 函数	352
10.4 若干同位素分子的简化配分函数比	356
10.4.1 氢和水分子 (Q^*/Q')	356
10.4.2 氢交换 (Q^*/Q')	357
10.4.3 氮和氧交换	357
10.4.4 碳和硼交换	360
10.5 蒸气压同位素效应	360
10.5.1 元素	360
10.5.2 双原子分子	362
10.5.3 多原子分子	363
10.5.4 有机化合物	365
10.6 稳定同位素图	
内容索引	369

40.1 绪 论

1.1 同位素的预言^[1]

同位素是二十世纪初发现的。然而在上一世纪就已经预言同位素的存在了。

1808 年 J. Dalton 正式发表了原子学说。他认为：

(1) 单质的最终组成叫做简单原子，它们是不可见的，是既不能创造、又不能毁灭、也不能再分割的。它们在一切化学变化中保持其本性不变。

(2) 同一元素的原子，其形状、质量以及各种性质都是相同的。不同元素的原子在形状、质量以及各种性质上则各不相同。每一种元素以其原子的质量为其最基本的特征。

(3) 不同元素的原子以简单数目的比例相结合，形成化学中的化学现象，化合物的原子叫做复杂原子。复杂原子的质量是所含各种元素的原子质量的总和。同一化合物的复杂原子，其形状、质量和性质也必然相同。

Dalton 的原子论统一地解释了当时的一些化学基本定律，引起许多化学家纷纷去测定各种元素的原子量。

1815 年 W. Prout 比较了当时测定的一些元素的原子量数值后，发现若以氢为 1 作标准时，其它元素的原子量也都近于整数。因此，他打破了元素的原子不能再分割的概念，提出了一个假说：氢是母质，其它元素都是由不同数量的氢构成的。所以各种元素的原子量都应该是氢原子量的整数倍，测得的原子量值偏离整数是由于实验误差造成的。

Prout 的氢为元粒子的假说提出后，立即得到 Thomas、Thomson 等人的支持，但也有不少人如 J. Berzelius 等反对。

• 1 •

1827年起 J. Dumas 开始精密地测定了各种元素的原子量。1858年他分析了33个测定得最好的原子量值以后,发现其中有22个是1的倍数、8个是0.5的倍数、3个是0.25的倍数。于是他修正了 Prout 的假说,将基本单位改为 $1/4$ 。

但是, Dumas 的学生 J. Stas 更进一步精密地测定各种元素的原子量之后,发现各种元素的原子量并不正好是氢原子量的整数倍。于是他又推翻了 Prout 的假说,认为这仅仅是一种幻想。

1869年 Д. И. Менделеев 的周期律总结了元素性质与其原子量的周期变化关系,使人们对元素的认识不断深入。但也暴露了不少新的矛盾。其中突出的就是,铯按性质变化规律排列在碘之前,而按原子量来说,碘(126.91)应该排在铯(127.61)的前面。类似的反位现象还有氩(39.9)和钾(39.1);钴(58.94)和镍(58.69)以及后来发现的钍(232)和镤(231)。这些矛盾只是在揭示了原子核的复杂结构之后才得到解决。

1881年 A. M. Бутлеров 重新宣传 Prout 的假说。他认为:从一方面来讲, Stas 的实验足以证明所有元素的原子量并不都是整数;但是另一方面,大多数的原子量值如此接近整数,不能认为是偶然的。应该假设原子量在某些条件下可以在某一范围内变动。他开始对 Dalton 原子论的第二条内容提出异议。

到了1886年, W. Crookes 则提得更明确了。他认为同一元素的原子可以具有不同的原子量。他把它们叫做该元素的亚元素(meta-element)。亚元素的原子彼此是非常相似的,所以普通元素的性质大约是其亚元素的平均性质。例如钙的原子量是40,实际上有少数钙的亚原子的原子量相应地是39或41。还有更少数是38或42等等。其相对质量都在40左右的很窄范围内,但平均起来恰好是40。Crookes 还指出:一种元素的不同亚元素因轻重不同,可以用分馏法使之分开。

Crookes 不仅打破了原子不可再分的概念,而且进一步打破了同一元素的原子性质彼此完全相同的传统观念。解释了原子量并不正好是氢原子量整数倍的原因。进一步发展了 Prout 的假说。他

明确预言的亚元素实际上就是后来发现的同位素。不仅如此，他还预言了同位素分离的可能性。

1.2 同位素的发现^[2,3]

十九世纪末，由于电子、X射线和放射性的发现，使人类的认识深入到原子内部，打开了物质世界更深一个层次的大门。通过放射性的研究，不仅发现了钋、镭、锕等新的放射性元素，还从这些放射性元素中分离出一个又一个“新”的放射性元素，如铀 X、钍 X、镭 C、锕 X、新钍 I 等等。到 1902 年，被分离出来并研究过的放射性元素已经有 30 多种，多到周期表中没有可以容纳它们的空位，以致怀疑周期律对放射性元素是否还能适用。

但是，对这些放射性元素的进一步研究又发现，有些放射性不同的元素在化学性质上却完全相同。例如 1906 年 B. B. Boltwood 发现射钍和钍的 α 蜕变半衰期显著不同，射钍为 190 年，钍为 1.65×10^{11} 年。但是把钍和射钍混合在一起后，就难以用化学方法把它们彼此分离。1907 年又发现新钍 I 和镭的放射性不同，但化学性质完全一样。

这类实验事实积累得越来越多。根据这些事实，1910 年 F. Soddy 提出了同位素假说：存在有原子量和放射性不同、但物理化学性质完全相同的化学元素变种。这些变种应该处于周期表的同一位置上，因此命名为**同位素** (Isotope)。

接着，F. Soddy 和 K. Fajans 提出了放射性元素蜕变的位移规则。他们把天然放射性元素归纳为三个放射系：铀-镭系、钍系和锕系。这不仅解决了为数众多的放射性“新”元素在周期表上的位置，而且说明了它们之间的依存变化关系。

根据位移规则预言，三个放射系的最终产物都是铅，但是各系的铅的原子量应该不同。为了验证同位素假说和位移规则的正确性，提出了精密测定不同来源的铅的原子量问题。1914 年 T. W. Richards 选取了由最纯的镭蜕变生成的铅，仔细地测得其原子量为

206.08 (普通铅为 207.21), 与计算值 206.07 极为符合。同年, Soddy 还研究了钻石中的铅, 测得其原子量为 208, 也与理论结果相符。这就证实了蜕变假说, 同时也确证了同位素的存在, 然而这还不是证明同位素存在的最早实验。

1911 年 Soddy 曾经指出: 一种化学元素有两种或两种以上的同位素变种的存在可能是普遍现象, 也就是说非放射性元素也会有几种稳定的同位素。但是, 要识别稳定同位素, 就需要找到一种将质量不同的同位素彼此分离并分别“称量”的方法。这一任务由于实验物理学的发展而完成了。

1897 年 J. J. Thomson 利用电场和磁场的联合偏转作用测量了阴极射线管中带负电微粒子的速度和荷质比等。从而发现了电子。到了 1911 年他又发展了这方法转而研究阳极射线(极隧射线)的荷质比。从而发现了氦有两种同位素。

J. J. Thomson 的磁分析器的原理如图 1.1。当一束阳极射线(带正电的气体离子束)通过与其运动方向垂直的电场和磁场(电场或磁场方向是顺平行或逆平行的)时, 就发生偏转。

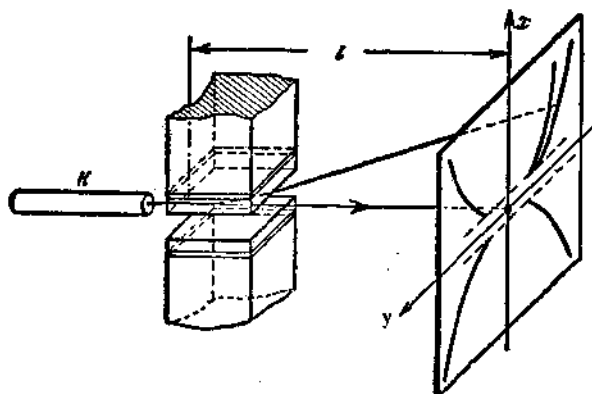


图 1.1 磁分析器原理图

设带电粒子质量为 m , 电荷为 e , 速度为 v , 外加电场强度为 E , 外加磁场强度为 H 。则因电场作用引起的偏转为 x , 因磁场作用引起的偏转为 y , 其关系如下:

$$x = k_1 \frac{Ee}{mv^2} \quad (1.1)$$

$$y = k_2 \frac{He}{mv} \quad (1.2)$$

k_1 和 k_2 为仪器的常数。

由于阳极射线中带电粒子的速度是不同的,所以需要从(1.1)和(1.2)式中消去 v , 得到

$$x = K \frac{Em}{H^2e} y^2 \quad (1.3)$$

由(1.3)可见,当 E 和 H 不变时,具有相同 m/e 的粒子在与运动方向垂直的平面上将划出一条抛物线。

具有不同 m/e 的粒子 A 和 B, 对于相同的横向偏转, 其纵向偏转的关系为

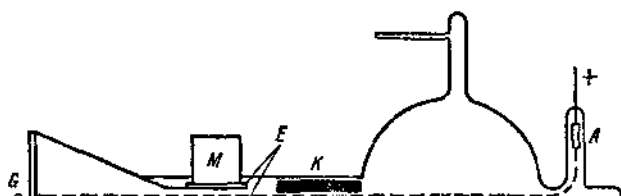
$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)^2 = \frac{(m/e)_A}{(m/e)_B} \quad (1.4)$$

若粒子所带电荷相同,则有

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)^2 = \frac{m_A}{m_B} \quad (1.5)$$

所以,根据抛物线分析可以测定不同粒子间的质量关系。

J. J. Thomson 的磁分析器构造如图 1.2 所示。图 1.3 是一张氦气的抛物线照片。



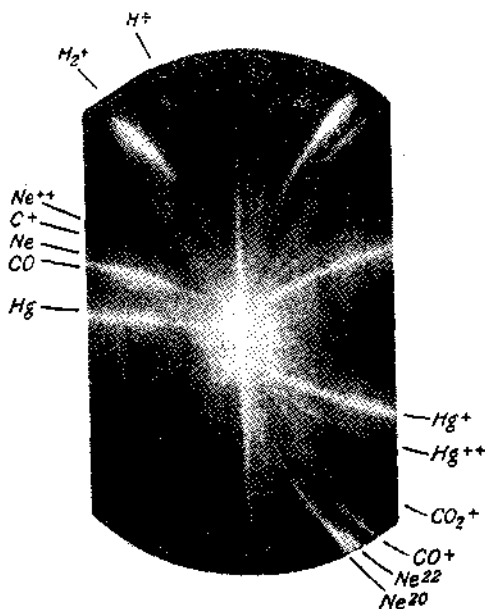


图 1.3 氖的抛物线照片(1913)

上,除了有相当 $m = 20$ 的抛物线外,旁边还有一条较暗的相当于 $m = 22$ 的抛物线(见图 1.3)。开始曾假定这是带双电荷的 CO 的分子离子 (CO_2^{++} , $m/e = 22$),但是用冷冻法除净空气中的 CO_2 后, $m = 22$ 的线依然存在。只有除去空气中的氖以后, $m = 22$ 的线与 $m = 20$ 的线同时消失。由此发现了质量数为 22 的氖同位素,这也是第一次发现了稳定同位素。

为了进一步证实氖同位素的存在, J. J. Thomson 的学生 F. W. Aston 将天然氖气(原子量为 20.2)反复进行扩散分离,最后得到两部分氖气,测得其原子量分别为 20.28 和 20.15。而在磁分析器中,这两部分氖气的 $m = 22$ 的抛物线亮度也发生了相应的变化。这不仅进一步确证了 ^{22}Ne 的存在,也是第一次实现了同位素的部分分离。

1919 年 Aston 改进了磁分析器,制成了第一台质谱仪(图 1.4)。用质谱仪可以方便地分离不同质量的带电粒子并测出其质

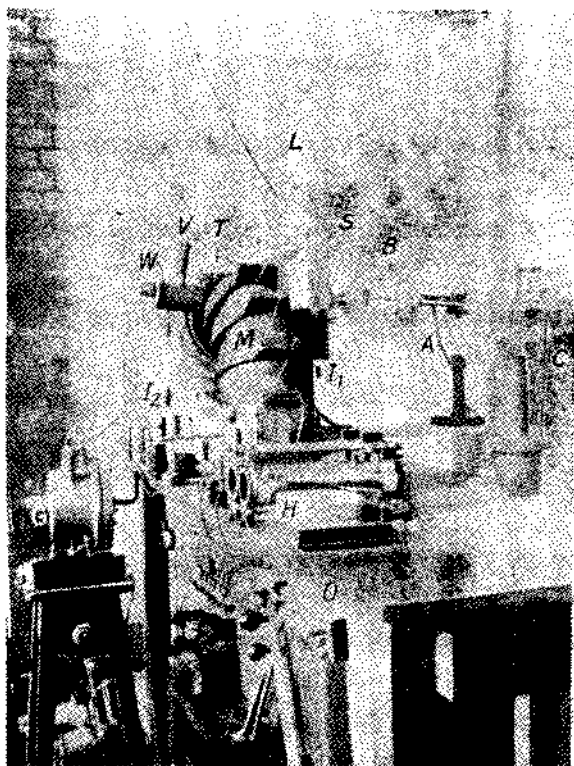


图 1.4 Aston 的第一台质谱仪

量，这是研究同位素的实验手段上的一大突破。Aston 在第一次工作中就发现了氮、氩、氦、氯等元素都有同位素存在。随后，他在 71 种元素中发现了 202 种同位素。

在原子和分子光谱的理论建立以后，光谱分析法也被用来研究和寻找同位素。1924—1929 年间用分子光谱法发现了 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{17}O 和 ^{18}O 。这些同位素在当时的质谱仪上还不能观测到。1931 年 H. Schüler 研究铊的原子光谱的精细结构发现天然的铊是由 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 两个同位素组成的。

在这期间，大多数元素的同位素陆续用不同的方法发现了，但是，最引人注目的是周期表上第一个元素——氢有没有同位素。氢

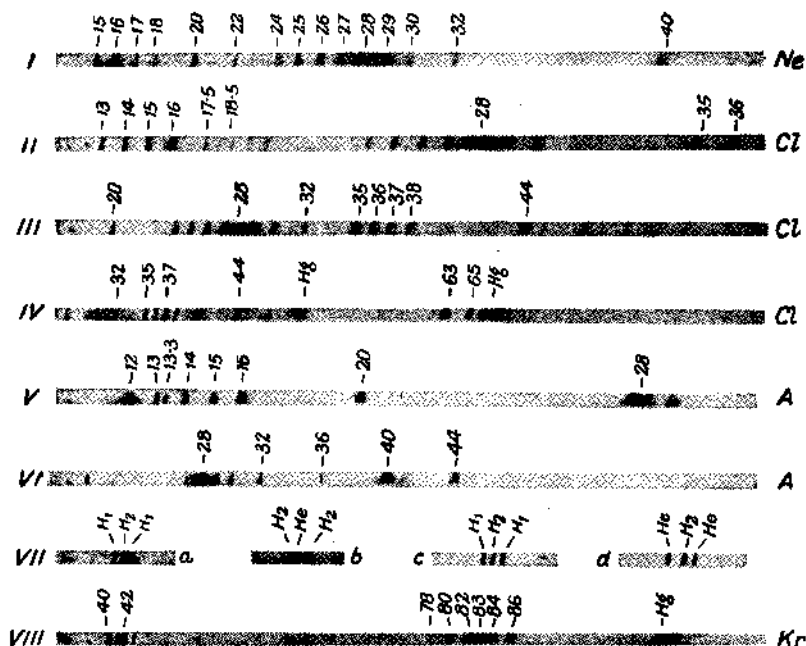


图 1.5 从第一台质谱仪得到的质谱

的原子量为 1.00777，小数上的增值能不能用氢的重同位素的存在来解释呢？为了发现氢的同位素，花费了十几年的时间。

1919 年 O. Stern 和 M. Volmer 设想可以象分离氦同位素那样，用扩散法分离氢同位素，但他们的实验没有得到预期的结果。到了 1927 年，Aston 以 $^{16}\text{O} = 16.00000$ 为基准，测得氢的原子量为 1.00778，此值与当时用化学法测得的氢的原子量 1.00777 相符合，这时人们都认为氢是单一同位素的元素了。

但是，1929 年 W. F. Giaque 和 H. L. Johnston 发现天然氧是由三种同位素组成的，其存在比是 $^{16}\text{O}:^{17}\text{O}:^{18}\text{O} = 500:0.2:1$ ，这就揭露了新矛盾。过去化学法是以天然氧即氧同位素的混合物作为原子量基准 $\text{O} = 16.00000$ （所谓化学标度）的，而用质谱法测定原子量时是以氧同位素 $^{16}\text{O} = 16.00000$ 作为原子量基准（所谓物理标度）的。这样一来，由于 ^{17}O 和 ^{18}O 的存在，使化学标度比物

理标度大 1.000275 倍。当把质谱法测定的氢原子量由物理标度换算成化学标度后,变为 1.00756,比化学测定值小了 0.00021。

这矛盾只能用氢有重的同位素来解释,即质谱法测定的是质量数为 1 的氢同位素的原子量,而化学法测定的是氢的同位素混合物的原子量。1931 年 R. T. Birge 和 D. H. Menzel 根据这差值指出应该有质量数为 2 的氢同位素存在,并估计出 ${}^2\text{H} : {}^1\text{H} = 1 : 4500$ 。以前寻找氢的重同位素的实验之所以未能成功是由于 ${}^2\text{H}$ 含量极低而实验精度又不够高的缘故。

为了发现氢的重同位素就要一方面设法使之浓缩,另一方面要提高分析仪器的精度。

1930 年 W. H. Keesom 在 24.8K 蒸馏液氮,将 ${}^{20}\text{Ne}$ 和 ${}^{22}\text{Ne}$ 分离,证明了同位素的蒸气压确有差别,可以用蒸馏法分离浓缩同位素。接着,1931 年底, H. C. Urey, F. G. Brickwedde 和 G. M. Murphy 将 4 l 液氢在 14K (三相点)缓慢蒸发到最后只剩 1ml 残液。然后用光栅光谱分析残液中的氢,结果在氢原子光谱的 Balmer 线中找到了微弱的新谱线,其位置正好与预期的质量数为 2 的氢同位素的谱线一致(图 1.6),从而发现了重氢。

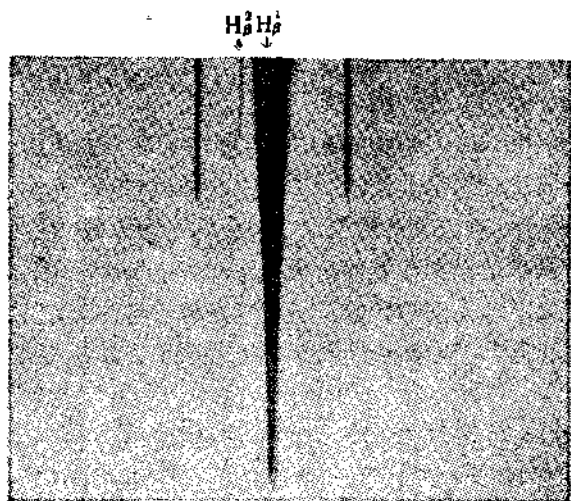


图 1.6 重氢的光谱

质量数为 2 的氢同位素特别重要, 得到单独的名字“氘”(deuterium), 符号是 D. 后来发现的质量数为 3 的氢同位素也得到了单独的名字“氚”(tritium), 符号是 T.

在建立了原子核的质子-中子模型以后, 人们把质子和中子统称为“核子”(nucleon), 而组成原子核的核子数叫做质量数 (mass number). 到了 1947 年 T. P. Kohman 建议将具有特定结构的原子核叫做“核素”(nuclide). 质子数相同的核素是同位素 (isotope), 中子数相同的核素叫做同中素 (isotone), 核子数相同的(质子数及中子数不同的)核素叫做同量异位素 (isobar). 目前, “核素”在核物理学领域内已广泛使用, 但在化学领域内, 由于以化学元素为主要研究对象, 仍然习惯同位素与核素通用. 本书中一般仍采用同位素这一名称, 泛指具有特定结构的原子核.

天然同位素表见附录 1.

1.3 原子量的 ^{12}C 基准^[4-6]

1803 年 Dalton 写下第一张原子量表时, 他以氢为 1 作为原子量的基准, 这张表中仅列了六种元素. 到 1808 年他正式发表原子学说时, 给出了 14 种元素原子量的修订值. 由于当时把水的化学式写作 HO, 结果把氧的原子量定为 7.

后来, Berzelius 比较准确地测定了各种元素的原子量. 他根据水的合成反应正确地定出了水的组成和氧的原子量, 纠正了 Dalton 的错误, 这是原子量测定工作中的一大突破, 因为大多数元素的原子量都是根据其氧化物来测定的, Dalton 把氧的原子量定错了就引起了一系列的错误. 由于当时原子量的测定主要是测定与氧的化合量, 所以 Berzelius 采用氧的原子量作为基准, 他规定 $\text{O} = 100$.

Berzelius 在 1826 年发表的原子量表中列出 49 种元素的原子量修订值, 表中第一次出现氯和氮的原子量. 例如: $\text{Cl} = 221.33$, 若换算为 $\text{O} = 16$ 基准, 则 $\text{Cl} = 35.41$, 现今值为 35.453, 又如

Ba = 856.88, 换算为 O = 16 基准后 Ba = 137.1, 而现今值为 137.33. 可见当时测定的值是相当准确的. 但是, 由于当时对一部分元素的原子价认识不清, 以致 Li、Na、K、Ag 的原子量都以两倍值出现.

1860 年 Stas 建议采用 O = 16 作为原子量基准, 这样可以使数值小一些, 同时保持所有元素的原子量都大于 1. 他用了二十五年 (1857—1882 年) 的时间对原子量作了更精密的测定, 他测定的若干元素的原子量值与现代值比较, 可准到四位有效数字. 例如 Stas 测得 I = 126.85、Ag = 107.93, 而现代值则分别为 126.9045 和 107.868. O = 16.0000 的原子量基准在化学领域中沿用了一个世纪.

发现了同位素以后, Aston 于 1919 年开始用质谱仪精密测定各种同位素的原子质量. 由于质谱法能测出单一同位素的质量. 1927 年他正式提议以 $^{16}\text{O} = 16$ 作为同位素原子量的基准. 他在第 2 号质谱仪上测定 H 与 O 的质量比, 得到 $\text{H}/^{16}\text{O} = 1.00778/16.0000$, 这与当时化学原子量比 $\text{H}/\text{O} = 1.00777/16.0000$ 是完全一致的.

但是, 如前所述, 1929 年 Gianque 与 Johnston 发现了氧的同位素. 并测得其存在比为 $^{16}\text{O}:^{17}\text{O}:^{18}\text{O} = 3150:1:5$. 所以, 天然氧气的平均原子量为

$$(3150 \times 16 + 1 \times 17 + 5 \times 18) / 3156 = 16.0035$$

它是 16.0000 的 1.00022 倍. 将化学原子量值换算为 Aston 的基准时, H 的原子量应为

$$\begin{aligned}\text{H}/\text{O} &= 1.00777 \times 1.00022 / 16.0000 \\ &= 1.00799 / 16.0000\end{aligned}$$

这与 Aston 的测定值 $^1\text{H}/^{16}\text{O} = 1.00778/16.0000$ 之间产生不可忽略的差异. 所以, 1940 年以来物理学采用 $^{16}\text{O} = 16.0000$ 的物理标度 (physical scale), 而化学仍用天然氧 (同位素混合物) O = 16.0000 作为化学标度 (chemical scale), 两种标度的换算系数测定为

$$O_{\text{化}} = 1.000275^{16}O_{\text{物}}$$

即化学的原子量值略小于物理学的原子量值。

由于化学工作和物理工作是密切联系的，标准不同必然引起混乱，为了统一标度，曾提出若干不同的方案。

1932 年 Г. Гамов 和 1935 年 H. Bethe 曾提出过以 ${}^4\text{He} = 4$ 为统一标度。由于氦不与其它元素生成化合物，测定原子量极不方便，因而无人采纳。

1951 年 И. Селинов 提出 ${}^{19}\text{F} = 19$ 作为标度，由于氟是单一同位素的元素，所以对于物理和化学都很方便。并且在当时原子量表上 F 的原子量为 19.00，所以化学原子量换为 $F = 19$ 的标度时改动极小。这方案曾得到 M. Dole, E. Wichers 等人的支持。但是由于在用质谱法测原子量时采用 F 作基准很不方便而被否定。

1957 年著名质谱学家 O. Nier 和化学家 A. Ölander，提出了以 ${}^{12}\text{C} = 12$ 的方案。由于 ${}^{12}\text{C}$ 标度有利于采用质谱法测定各种同位素的原子量，1959 年，国际纯粹与应用化学协会 (IUPAC) 根据质谱学家 J. Mattauch 的意见，决定建议使用 ${}^{12}\text{C} = 12$ 基准，并提交国际纯粹与应用物理学协会 (IUPAP) 考虑。国际纯粹与应用物理学协会于次年接受了这个提议。于是 1961 年国际纯粹与应用化学协会正式通过采用 ${}^{12}\text{C} = 12$ 为原子量新基准。

表 1.1 总结了原子量基准改革的情况。

表 1.1 原子量基准的改革

基 准	建 议 人	采 用 年 代
H = 1	Dalton	1803
O = 100	Berzelius	1826
O = 16	Stas	1860
${}^{16}\text{O} = 16$ (物理)	Aston	1927
${}^{12}\text{C} = 12$	Mattauch	1961

新的原子质量单位 u (或作 a. m. u., atomic mass unit) 与旧的物理单位 MU 之间的关系如下：

$$1\text{u}(^{12}\text{C} = 12) = 1.000317917(17)\text{MU}(^{16}\text{O} = 16)$$

$$1\text{MU}(^{16}\text{O} = 16) = 0.999682184(17)\text{u}(^{12}\text{C} = 12)$$

按 $^{12}\text{C}/12$ 不等于 $^{16}\text{O}/16$, 这是由于质子和中子组成原子核时的结合能不同, 所以有不同的质量亏损。一个 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 为 1u

$$1\text{u} = 1.660566(9) \times 10^{-24}\text{g}$$

化学的原子量的定义是: “原子量是一种元素的 1 mole 原子的平均质量对碳-12 同位素 1 mole 原子质量的 $1/12$ 之比”。所谓 1 mole 原子的平均质量, 是对一种元素含有多种同位素而言的, 可以根据这些同位素的原子质量和丰度计算。

$$\text{元素的原子量} = \sum n_i M_i \quad (1.6)$$

式中 M 为同位素的原子质量, n 为同位素的丰度 (atom%), 而 $\sum n_i = 1$ 。

旧的化学原子量 ($\text{O} = 16$) 与 ^{12}C 新标度之间的关系为:

$$1\text{u} = 1.000043(12)\text{旧化学标度单位}(\text{O} = 16)$$

$$1\text{旧化学标度单位} = 0.999957(12)\text{u}$$

原子量新旧标度换算见表 1.2。

表 1.2 原子量新旧标度换算

基准物质	物理旧标度	化学旧标度	统一新标度
^{16}O	16	15.9956	15.9949
O	16.0044	$16 \xleftarrow{+275\text{ppm}}$	$16 \xrightarrow{-43\text{ppm}}$
^{12}C	12.0038	12.0005	12

从换算因数大小来看, 采用 $^{12}\text{C} = 12$ 为基准后, 因原子量的一般测定误差大于 43ppm, 所以与旧化学原子量相比较, 除 O 以外, 只有 Ag 、 Cl 、 Br 、 K 、 Ar 五种元素的原子量数值需要改动。

国际纯粹与应用化学协会无机化学组原子量委员会每逢单年修订原子量一次。1961 年改用 $^{12}\text{C} = 12$ 新基准时, 逐个核订了每个元素的原子量。1963 年未修订。1965 年修订了 Cu 、 Br 、 Ag 的原子量。1967 年又修订了 Ne 、 Mg 、 Cr 的原子量。1969 年改动

范围很大,对 60 种元素的原子量作了修订. 1971 年修订了 10 种元素,删去 Tc 的原子量. 1973 年修订了 Ni 和 Re 的原子量. 1975 年修订了 6 种元素. 1977 年修订了 Lu 和 V. 1979 年修订了 12 种元素,即 Ne [20.179(1)], Ar [39.948(1)], K [39.0983(1)], Ti [47.88(3)], Ni [58.69(1)], Pa [106.42(1)], Xe [131.29(3)], Sm [150.36(3)], Ta [180.9479(1)], Pt [195.08(3)], Tl [204.383(1)], U [238.0289(1)]. 1981 年修订了 H [1.00794(7)], Ag [107.8682(3)] 和 Lu [174.967(1)].

由于现代测定原子量主要采用质谱法,故以 $^{12}\text{C} = 12$ 的优点在于:

(1) 质谱分析时用 ^{12}C 为标准,用 ^1H 、 ^2D 和 ^{16}O 为主要副标准. 采用质量双线 (mass doublet) 法可以精密测得

$$^1\text{H} = 1.007825037(10)$$

$$^2\text{D} = 2.014101787(21)$$

$$^{16}\text{O} = 15.99491464(5)$$

(2) 2、3、4、6 等质量数可直接由 $^{12}\text{C}^{6+}$ 、 $^{13}\text{C}^{3+}$ 、 $^{12}\text{C}^{2+}$ 得到.

(3) 碳能生成各种 C_mH_n^+ 离子,可配合各种质量双线测定. 例如可以用 $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2^+-^{52}\text{Cr}^{2+}$ 、 $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2^+-^{68}\text{Zn}^+$ 双线来测定 Cr 和 Zn 的原子量.

同位素的发现使元素的原子量概念复杂化了. 天然的元素只有一部分是单同位素元素 (monoisotopic element), 如 F、Na、Al、P、Co、Cs、Bi 等,而大部分是多同位素元素 (polyisotopic element). 对于单同位素元素用质谱法测得的同位素的原子质量就是该元素的化学原子量. 对于多同位素元素用质谱法只能测定各个同位素的原子质量,要得到该元素的化学原子量还必需测定各同位素的丰度. 例如 1973 年修订了 Re 的原子量,用质谱法测得结果如表 1.3 所示.

由 (1.6) 式可求得 Re 的原子量为 186.20679(31). 国际原子量委员会采用值 186.207(1),比旧值 186.2(1) 的误差缩小了两个数量级.

表 1.3 Re 同位素的原子质量¹⁾和丰度

同 位 素	原子质量(u)	丰度 (atom%)
¹⁸⁵ Re	184.9530007(14)	37.398(16)
¹⁸⁷ Re	186.955791(14)	62.602(16)

1) 据 1977 年给定的原子质量值,¹⁸⁵Re 为 184.952977(7)u,¹⁸⁷Re 为 186.955765(7)u.

由于有些元素的同位素丰度在自然界有涨落(见 40.2). 另外由于在处理过程中某些元素的同位素发生了分离(例如,用抽提掉部分 ²³⁵U 的铀制成的各种化合物), 所以对于多同位素元素来说, 有许多元素的原子量并非固定不变的. 这在 1975 年原子量表表中已附注说明.

表 1.4 中列出了若干元素原子量变动的幅度, 这是由不同来源的天然样品测得的.

表 1.5 中列出了一些天然的特殊样品的某些原子量值. 其中奥克罗(Oklo)矿是非洲加蓬的铀矿, 1972 年发现该矿 ²³⁵U 丰度较正常丰度低. 天然铀中 ²³⁵U 的正常丰度为 0.7202%, 而奥克罗铀矿中 ²³⁵U 的平均丰度为 0.62%. 最低丰度为 0.296%. 据认为

表 1.4 若干元素原子量的变动幅度

元 素	不同天然样品中测得原子量的变动幅度	国际原子量 (1979年)
H	1.00791—1.00806	1.0079
He	4.00256—4.00260	4.00260
Li	6.923—6.948	6.941
B	10.807—10.819	10.81
C	12.010—12.011	12.011
N	14.0067—14.0068	14.0067
O	15.99905—15.99947	15.9994
Si	28.0853—28.0857	28.0855
S	32.060—32.072	32.06
Cu	63.544—63.549	63.546
Sr	87.58—87.62	87.62

表 1.5 天然的特殊样品中某些元素的原子量

元 素	天然的特殊样品 测得的原子量值	国际原子量 (1979年)
Ne	26.206 (天然气) 21.541 (放射性矿物)	20.179
Ar	39.962 (放射性矿物)	39.948
Kr	84.88 (奥克罗矿)	83.80
Zr	91.86 (奥克罗矿)	91.22
Ru	100.89 (奥克罗矿)	101.07
Xe	133.505 (奥克罗矿)	131.29
Nd	144.66 (奥克罗矿)	144.24
Sm	148.53 (奥克罗矿)	150.36
Eu	152.66 (奥克罗矿)	151.96
Gd	154.90 (奥克罗矿)	157.25
Pb	206.049 (奥克罗矿)	207.2
U	238.037 (奥克罗矿)	238.0289

这是在二十亿年前，该矿发生了自持链式裂变反应的结果。

由此可见，同位素丰度变异对元素原子量值的影响是不容忽略的。预料将来会使用“给定物质中的元素的原子量”来表明其复杂性。为了判定标准原子量需要判定标准物质。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院自然科学史研究所, 北京大学化学系, 《化学发展简史》, 科学出版社 (1980).
- [2] F. W. Aston, "Mass Spectra and Isotopes", Edward Arnold (1948).
- [3] H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, *Phys. Rev.*, **39**, 864 (1932).
- [4] 张育莲, 化学通报, **1978**(2), 104.
- [5] N. E. Holden *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 2349 (1980).
- [6] A. H. Wapster, K. Bos, *Atomic Data & Nuclear Data Tables*, **19**, 177(1977).

40.2 同位素的分布

2.1 同位素稳定性的规律^[1]

2.1.1 质量和能量

原子核是由 Z 个质子和 N 个中子组成的。而质子数和中子数的和 $Z + N = A$ 为质量数，即组成原子核的核子数。现规定把同位素的质量数 A 写在元素符号的左上角，把质子数 Z 写在左下角。例如： ${}^3\text{He}$ 、 ${}^{16}\text{O}$ 等等。通常只写出质量数，如 ${}^4\text{He}$ 、 ${}^{16}\text{O}$ 等。

原子质量是指电子处于最低能量状态时中性原子的静止质量。它并不等于核中质子和中子质量及核外电子质量的简单加和。已知

$$\begin{aligned}\text{中子静止质量 } m_n &= 1.6749547 \times 10^{-24} \text{g} = 1.008664967 \text{u} \\ &= 939.5730 \text{MeV}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{质子静止质量 } m_p &= 1.6726491 \times 10^{-24} \text{g} = 1.007276470 \text{u} \\ &= 938.2796 \text{MeV}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{电子静止质量 } m_e &= 9.109537 \times 10^{-28} \text{g} = 5.4858026 \times 10^{-4} \text{u} \\ &= 0.5110034 \text{MeV}\end{aligned}$$

已测得氘 ${}^2\text{D}$ 的原子量为 2.014101787u ，但是

$$\begin{aligned}{}^1\text{H} + n &= 1.007825037 + 1.008664967 \\ &= 2.016490004 \text{u}\end{aligned}$$

相差 $0.00238821 \text{u} = 2.2246 \text{MeV}$ ，

这是质量亏损，用于核子生成核放出的结合能。核力与化学键力在本质上和数量级上都有极大差别。例如由氢原子生成氢分子时键能为 4.5eV ，由氯原子生成氯分子的键能为 2.5eV ，而生成原子核时，每个核子的结合能平均约为 8MeV 。

质量数为 A 的核的结合能

$$E = [Zm_p + Zm_e + (A - Z)m_n - M_A]c^2$$

$$= [Zm_H + (A - Z)m_n - M_A]c^2 \quad (2.1)$$

M_A 为质量数、为 A 的同位素的原子量, c 为光速。

实际上常需求出每个核子的平均结合能 (或比结合能) f 。即

$$f = E/A \quad (2.2)$$

图 2.1 是天然同位素的比结合能 f 对质量数 A 的曲线。

比结合能的高低可以作为核稳定性的量度。在 $A=30-100$ 时,比结合能最高,在 $8.0-8.5$ MeV 间,最高点在 $A=50$ 附近。 A 再增大,由于库仑斥力增大,使比结合能逐渐降低,铅的比结合能为 7.76 MeV。再大就更不稳定成为放射性核。对于轻核,由于核中核子数目少,核作用力小,所以比结合能低,稳定性也低。在图 2.1 中可以看到相应于 ${}^4\text{He}$ 、 ${}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{16}\text{O}$ 的三个峰,说明这些核由于特殊结构而结合能大,也就更为稳定。

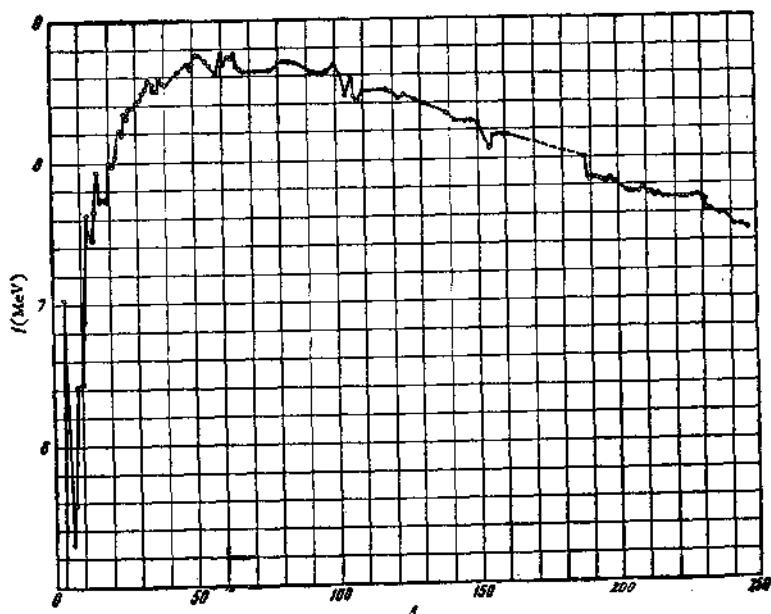


图 2.1 比结合能 f 对质量数 A 的曲线

原子核的有效半径可用经验公式表示

$$r = 1.43 \times 10^{-13} A^{1/3} \text{cm} \quad (2.3)$$

核的密度 $\sim 10^{14} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

由图 2.1 可知,当由轻核合成中等质量的核(聚变反应)和由重核分裂为中等质量的核(裂变反应)时都放出结合能——原子能。

2.1.2 同位素的稳定范围

在地球上存在的同位素(核素)共有 324 种(包括三个天然放射系的中间产物 37 种放射性同位素),其中稳定同位素(包括半衰期 $> 10^{15}$ 年的弱放射性同位素)274 种,放射性同位素 50 种。在这个统计中不包括由某些自然过程在地球上生成痕量的 ^3T 、 ^{14}C 、 ^{99}Tc 、 ^{147}Pm 、 ^{237}Np 和 ^{239}Pu 等。

在自然界中, Z 的稳定范围在 1—82 之间,例外的是 $Z = 43$ 、61,没有稳定的同位素。当 $Z > 82$ 时没有稳定同位素。 ^{209}Bi 是 α 放射性的,但半衰期极长 $> 2 \times 10^{18}$ 年,所以也可看作是稳定的。

N 的稳定范围由 1—126。其中没有 $N = 19, 21, 35, 39, 45, 61, 71, 89, 115, 123$ 的稳定核。自由中子也是不稳定的,进行 β^- 衰变,蜕变为质子,半衰期为 11 分钟。 A 的稳定范围在 1—208 之间,没有 $A = 5, 8$ 的稳定核。

将自然界存在的同位素以 N 为纵坐标, Z 为横坐标作图如图 2.2。由图可见,它们分布在一条很窄的带上。当 $Z < 20$ 时, $N \approx Z$ 。当 $Z > 20$ 以后,即从钙以后, $N > Z$,即没有 $N = Z$ 的稳定同位素。 $Z > 82$ 时,没有稳定同位素。 $Z = 82$ 时, $N/Z = 1.54$ 。这说明在稳定核内的 N/Z 不是任意的,需要保持一定比例关系。除 ^1_1H 和 ^4_2He 以外,所有稳定同位素的中子数都等于或大于质子数,即 $N \geq Z$ 。在稳定带以外的核都是放射性的。在带的左上方是 β^- 放射体,右下方是 β^+ 或 ϵ (轨道电子俘获)放射体。 $Z > 82$ 的区域为 α 放射体。这就是核稳定性的对称规则。

表 2.1 是统计天然存在的各元素 ($Z \leq 83$) 的同位素数目,在这个统计中包括表 2.2 列出的自然界存在的放射性同位素。

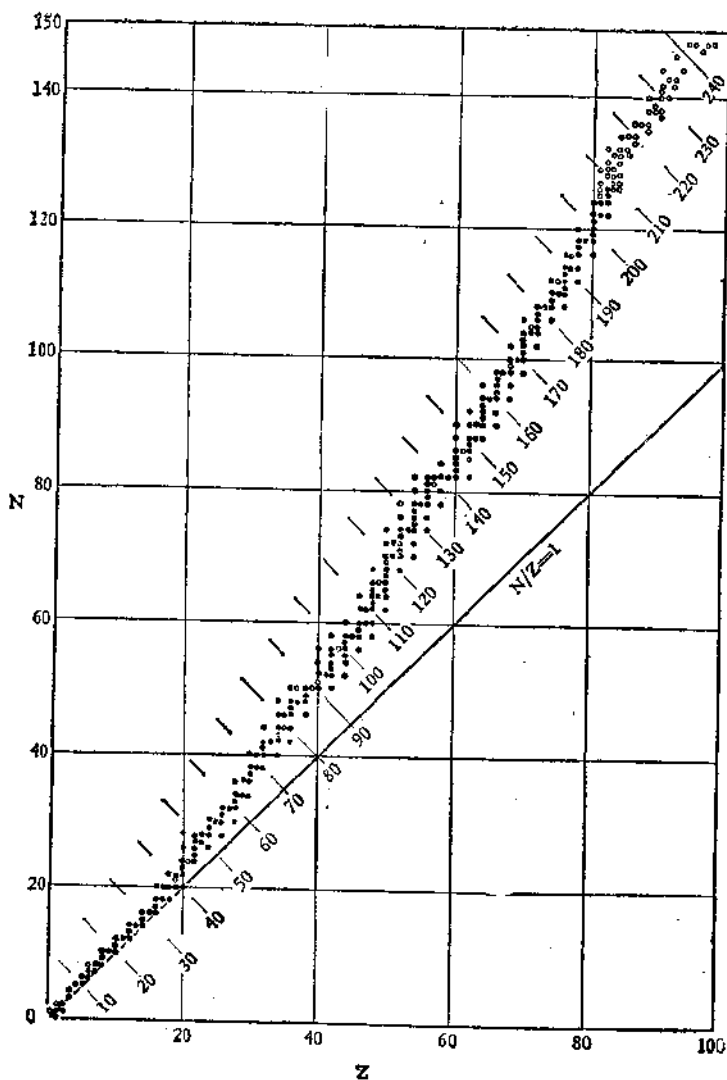


图 2.2 稳定核(●)和不稳定核(○)的 Z - N 图

表 2.2 自然界存在的放射性同位素

同位素	放 射 性	半衰期(年)	相对丰度 (atom%)
$^{40}_{19}\text{K}$	β^- (89.33), ϵ (10.67)	1.26×10^9	0.0118
$^{235}_{92}\text{U}$	β^- (~30), ϵ (~70)	6×10^{15}	0.25
$^{87}_{37}\text{Rb}$	β^-	4.7×10^{10}	27.83
$^{115}_{49}\text{In}$	β^-	5×10^{14}	95.72
$^{123}_{52}\text{Te}$	ϵ	1.2×10^{13}	0.87
$^{138}_{57}\text{La}$	β^- (~30), ϵ (~70)	1.2×10^{11}	0.089
$^{147}_{62}\text{Sm}$	α	1.07×10^{11}	15.0
$^{176}_{71}\text{Lu}$	β^-	3×10^{10}	2.6
$^{187}_{75}\text{Re}$	β^-	5×10^{10}	62.5
$^{190}_{78}\text{Pt}$	α	6.1×10^{11}	0.013
$^{204}_{82}\text{Pb}$	α	1.4×10^{17}	1.4
$^{209}_{83}\text{Bi}$	α	$> 2 \times 10^{18}$	100
$^{232}_{90}\text{Th}$	α	1.4×10^{10}	100
$^{234}_{92}\text{U}$	α	2.44×10^5	0.0055
$^{235}_{92}\text{U}$	α	7.1×10^8	0.714
$^{238}_{92}\text{U}$	α	4.51×10^9	99.27

表 2.3 稳定核的偶-奇分布

元 素	A	Z	N	稳定核数目	例
41 种	偶	偶	偶	165	$^{16}_6\text{O}$
	奇	偶	奇	53	^7_3Li
40 种	奇	奇	偶	50	^3_2He
	偶	奇	奇	6	$^{10}_5\text{B}$

Z 为奇数的元素最多只有两个稳定同位素 (天然钾有三个同位素, 但 ^{40}K 是放射性的)。

稳定的奇-奇核最少, 只有六个。即 ^2_1D , ^6_3Li , $^{10}_5\text{B}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{18}_9\text{F}$ 和 $^{180}_{73}\text{Ta}$ (^{180}V 实际是半衰期 6×10^{15} 的 β^- 和 ϵ 弱放射性)。此处, 自然界存在的还有三个放射性奇-奇核。即 $^{40}_{19}\text{K}$, $^{138}_{57}\text{La}$ 和 $^{176}_{71}\text{Lu}$ 。

对于 Z 为偶数的元素, 除 ^4_2He 以外, 每个元素至少有两个稳定同位素, 最多可达 10 个。并且, 至少有一个最多有两个稳定的偶-

奇核。例外的是 $_{18}\text{Ar}$ 和 $_{58}\text{Ce}$ 没有稳定的偶-奇核，而 $_{50}\text{Sn}$ 则有三个稳定的偶-奇核。

以上是核稳定性的偶-奇规则(又名 Oddo-Harkins 规则)。

对于同中素，除 $N = 1, 5, 7, 27, 55, 67, 107$ 各有两个稳定核外，其余奇数 N 最多只有一个稳定核。有两个以上稳定同中素的 N 都是偶数。 $N = 20, 28, 50, 58, 74, 78$ 时，各有 5 个稳定的同中素； $N = 82$ 时，有 7 个稳定的同中素。

对于同量素，除了 $A = 5, 8$ 没有稳定核外， A 为奇数时只有一个稳定核。 A 为 ≥ 36 的偶数时，有 54 对稳定同量素，并且 Z 都是偶数。此外， $A = 50, 96, 124, 130, 136, 180$ 时，各有三个稳定的同量素。唯一例外的是 $^{113}_{48}\text{Cd}-^{113}_{49}\text{In}$ ， A 是奇数并且是相邻元素。

2.2 同位素的丰度^[2]

2.2.1 同位素的丰度

元素的同位素丰度是指自然界中存在的某一元素的各种同位素间的组成关系(以 atom% 计)。例如氢的同位素的丰度： $^1\text{H} = 99.985\%$ ， $^2\text{D} = 0.015\%$ 。氧的同位素的丰度： $^{16}\text{O} = 99.76\%$ ， $^{17}\text{O} = 0.04\%$ ， $^{18}\text{O} = 0.20\%$ 。自然界中氟只有一个同位素，所以丰度： $^{19}\text{F} = 100\%$ 。

地球上各元素的同位素相对丰度见附录 10.1。

曾经总结了对于同位素相对丰度的各种经验规律，但每种规律又大多有例外，详情可参考 Rankama 的专著。一般说来这些规律中重要的有：

(1) $Z < 28$ 的元素中，往往有一种同位素的丰度上占绝对优势，而其余同位素丰度很低。在 $Z \geq 28$ 以后，同位素的丰度有更加均匀的趋势。

(2) Z 为偶数的元素，其丰度最大的同位素是偶-偶型的，其最轻和最重的稳定同位素也是偶-偶型的。

(3) $Z > 32$ 的偶数元素中, 没有丰度在 60% 的同位素, 但 $N = 50, 82$ 的同位素例外。

(4) Z 为偶数的元素, 偶-偶型同位素的丰度和占 70—100%, 偶-奇型同位素的丰度和 $\leq 30\%$ 。

在早期由于同位素分析精度不高, 曾总结出同位素相对丰度恒定的规律。认为地球上不同来源的样品, 其某一元素的同位素相对丰度都是一样的。但随着分析精度的提高, 并且积累了大量不同来源样品的同位素丰度数据后, 发现这规律只是近似的正确。实际上, 不同来源的样品, 其同位素丰度是不完全相同的, 而是在某一定范围内涨落。附录 10.1 中列出了这个范围。

绝对丰度是指地球上各元素或同位素存在的数量比。对宇宙而言叫做宇宙丰度(实际是指我们观测到的那部分宇宙)。一般是以 $\text{Si} = 10^6$ 为基准, 后来改用 $\text{H} = 10^{10}$ 作基准。元素和同位素的宇宙丰度值见附录 10.2。

元素或同位素的绝对丰度对 Z (或 A) 的曲线名叫分布曲线(或丰度曲线), 如图 2.3 所示。

由分布曲线我们可以看到以下规律性:

(1) 分布曲线有周期性变化, 周期出现最高点。

(2) 将 Z 为奇数的核和 Z 为偶数的核分别连线可以看到几乎一致的变化, Z 为奇数的分布曲线差不多是平行的向下位移。

(3) 氢最多, He 次之, 再次为 C, N, O..., 在 $Z = 50$ 以前丰度按指数迅速减小。在 $Z > 50$ 以后, 减小的趋势减缓。

(4) D, ^3He , Li, Be, B, 比相邻的 H, ^4He , C, N, O, 要少得多。 $A = 5, 8$ 没有稳定核。

(5) $A = 4n$ (n 为整数) 的核比相邻的核丰度大。例如 ^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ne , ^{28}Si 等(名叫 α 粒子核)。

(6) 在 ^{56}Fe 附近 ($A = 53-63$) 有一个高 1000 倍的峰。

(7) 幻中子数 (50, 82, 126) 元素附近有双峰 ($A = 80, 90$; $A = 130, 138$; $A = 196, 208$)。

(8) 质子数偏多的核比较少。

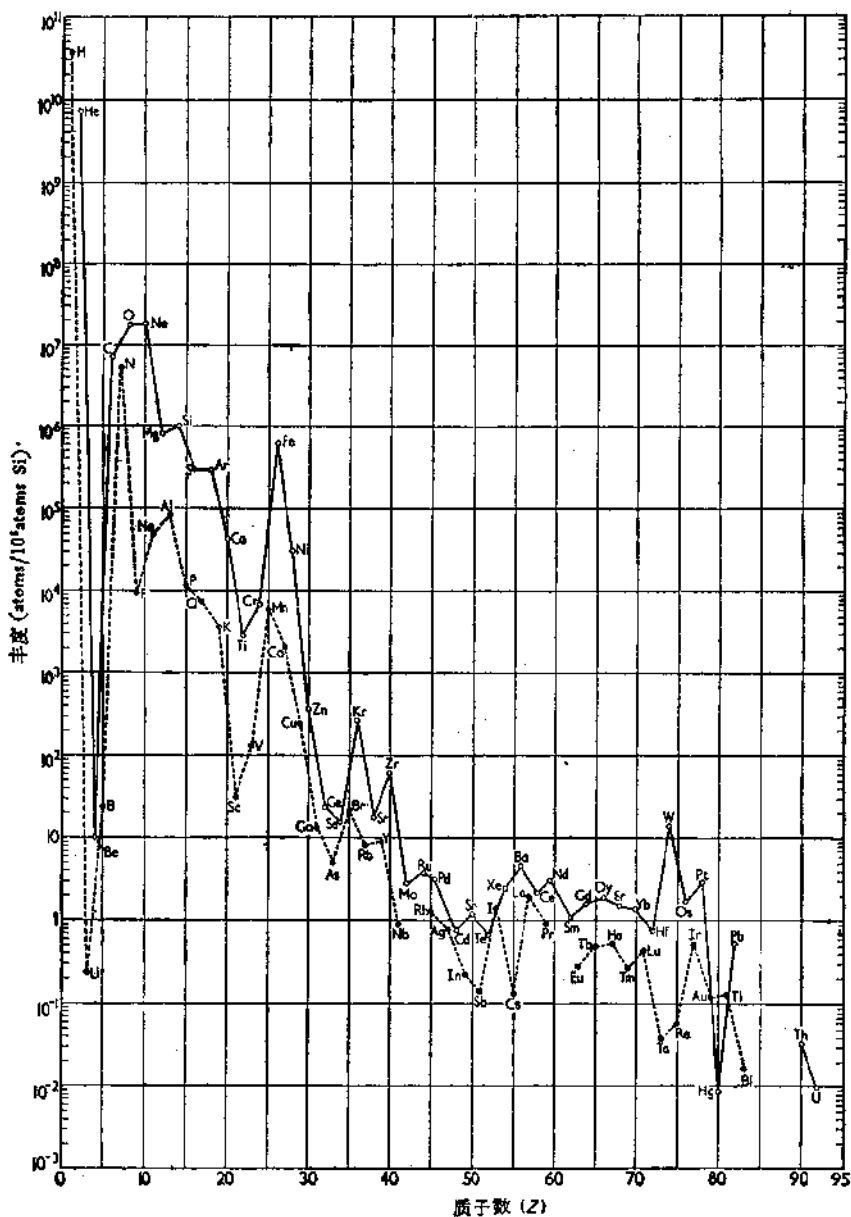


图 2.3 元素的宇宙丰度曲线

○——偶数 Z ●——奇数 Z

2.2.2 幻数核

在研究核稳定性规律和同位素分布情况时发现,某些数目的中子或质子组成的核具有特殊的稳定性和较大的丰度。人们把这些数目叫做**幻数**(magic numbers)。幻数值是 2, 8 (14), 20, (28), 50, 82, 126。

对于同位素而言: ${}_{20}\text{Ca}$ 是轻元素中稳定同位素数目最多的 (5 个), 而其中双幻数核 ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ 的相对丰度最大, 为 96.941%。 ${}_{50}\text{Sn}$ 是所有元素中稳定同位素数目最多的 (10 个)。 ${}_{82}^{208}\text{Pb}$ 是原子序数最大、质量数也最大的稳定核, 它是双幻数核 (82 个质子, 126 个中子)。

对于同中素而言: $N = 20$ 时有 5 个同中素 (${}^{36}\text{S}$, ${}^{37}\text{Cl}$, ${}^{38}\text{Ar}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{40}\text{Ca}$), 而且 $N = 19, 21$ 没有稳定的同中素。 $N = 28$ 时也有 5 个稳定同中素 (${}^{48}\text{Ca}$, ${}^{50}\text{Ti}$, ${}^{51}\text{V}$, ${}^{52}\text{Cr}$, ${}^{54}\text{Fe}$)。 $N = 50$ 时有 6 个 (${}^{86}\text{Kr}$, ${}^{87}\text{Rb}^*$, ${}^{88}\text{Sr}$, ${}^{89}\text{Y}$, ${}^{90}\text{Zr}$, ${}^{92}\text{Mo}$)。 $N = 82$ 时有 7 个 (${}^{136}\text{Xe}$, ${}^{138}\text{Ba}$, ${}^{139}\text{La}$, ${}^{140}\text{Ce}$, ${}^{141}\text{Pr}$, ${}^{142}\text{Nd}$, ${}^{144}\text{Sm}$)。

中子数为 50 和 82 的核, 相对丰度都相当高。如: ${}^{88}\text{Sr}$ (82.56%), ${}^{89}\text{Y}$ (100%), ${}^{90}\text{Zr}$ (51.46%), ${}^{138}\text{Ba}$ (71.66%), ${}^{139}\text{La}$ (99.911%), ${}^{140}\text{Ce}$ (88.4%), ${}^{141}\text{Pr}$ (100%)。

在绝对丰度图上一些幻数核处出现高峰。如: ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{50}_{26}\text{Fe}$, ${}^{82}_{38}\text{Sr}$, ${}^{89}_{39}\text{Y}$, ${}^{90}_{40}\text{Zr}$, ${}^{118}_{50}\text{Sn}$, ${}^{136}_{56}\text{Ba}$, ${}^{139}_{57}\text{La}$, ${}^{140}_{58}\text{Ce}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ 。

第一个双幻数核 ${}^4_2\text{He}$ 具有特殊的稳定性, 重元素蜕变时放出 α 粒子, 并且没有 $A = 5, 8$ 的稳定核。 α 粒子核除 ${}^8_4\text{Be}$ (自动分裂为两个 ${}^4_2\text{He}$) 以外都稳定, 而且相对丰度和绝对丰度都高。计有: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{20}_{10}\text{Ne}$, ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$, ${}^{40}_{20}\text{Ar}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{48}_{24}\text{Ti}$, ${}^{52}_{26}\text{Cr}$, ${}^{56}_{28}\text{Fe}$ 等。

${}^{137}_{55}\text{K}$ 是天然放射性的, 它优先 (89.33% β^-) 蜕变成双幻数核 ${}^{136}_{54}\text{Xe}$ 。

2.2.3 壳层模型

以上的事实说明一些核的特殊稳定是由于核中的中子或质子的壳层被填满, 类似于填满电子壳层的惰性气体原子的特殊稳定

性。由之提出原子核结构的壳层理论。

在壳层理论中认为核子在核中是在具有一定能量和角动量的轨道上运动，可以近似地看作是它在其它核子构成的平均有心势场内运动，并且各核子在场中的运动是互相独立的，即核子间没有显著的作用力，其相互作用可近似忽略。因此，核子在核中运动轨道可以用确定一个核子能级的各个量子数描述。这些能级可以用质子或中子填充，当一个能级填满后，就相当一个壳层填满。幻数表现为满壳层的核子数，但是这又与原子不同。因为：

表 2.4 核子的能级排列

级 核	核自旋轨道	分层核子数	壳层核子数	核子总数
I 1s	1s _{1/2}	2	2	2
II 1p	1p _{3/2}	4	6	8
	1p _{1/2}	2		
III	1d	6	12	20
	1d _{5/2}	4		
	2s	2		
IV	1f _{7/2}	8	30	50
	1f _{5/2}	6		
	2p _{3/2}	4		
	2p _{1/2}	2		
	1g _{7/2}	10		
V	1g _{7/2}	8	32	82
	2d _{5/2}	6		
	2d _{3/2}	4		
	3s	2		
	1h _{11/2}	12		
VI	1h _{9/2}	10	44	126
	2f _{7/2}	8		
	2f _{5/2}	6		
	3p _{3/2}	4		
	3p _{1/2}	2		
	1i _{13/2}	14		

(1) “有心势”是平均势场。外加核子对有心势的影响要比原子中加一个电子对有心势的影响大得多。

(2) 由于质子的库仑斥力，原子核中的中子数除轻元素外并不和质子数相等。所以大多数情况下，具有封闭壳层结构的中子数的核素中质子数未必满足封闭壳层数，反过来也是一样。所以核的稳定情况并不象原子那样明显。

质子与中子的能级排列情况如表 2.4。

2.3 地球上同位素分布的涨落^[1-3,7]

2.3.1 同位素组成的恒定性及其涨落

自从 1919 年 Aston 用质谱仪发现自然界中大多数元素都是几种同位素的混合物以来，人们就放弃了古老的元素原子量的观念。原来，用一般化学方法测得的元素原子量实际上是其同位素原子量的加权平均值。但是已经知道，不同来源的样品中测得的原子量是一致的。这就说明在自然界中，元素不论是游离状态还是化合状态，其同位素组成是恒定的。

实际上，同位素组成的恒定性这一点非常重要，没有这一点，一百多年来的旧原子量概念就不能确立。就是在今天，这一点在一般情况下还是基本正确的。可是，在有了非常准确的同位素分析方法以后，就发现在许多情况下，元素的同位素组成因元素的来源不同而有某些可量度的涨落，并且对某些元素来说，这种变化还十分明显。一般说来，这种差异对轻元素就比较显著，对重元素则变化较小。

以碳为例，各种含碳物质中 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 的值就有差异，如表 2.5。

不仅如此，相同的物质因来源不同其同位素组成也有所变动。表 2.6 列出不同来源的方解石和石墨的 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 值。

由上述例子可见，不同物质中的同一元素的同位素组成是围绕着某一平均值而涨落的。为了测量这微小的组成变化，常常将样品与一个标准物相比较，并表示为 δ (千分数，‰)，

表 2.5 各种含碳物质中的 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 值

物 质	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	物 质	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
石灰岩	89.2	石墨	90.2
煤	91.8	方解石	89.9
木材	91.8	大气中的 CO_2	91.5
石油	92.5	石松植物孢子	93.1
沥青质页岩	92.5	藻类	92.8
油页岩	91.7	海生贝壳	89.5
陨石中的碳	91.3	海水	89.3

表 2.6 方解石和石墨中的 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 值

材 料	产 地	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
方解石	芬 兰	88.75
	纽 约	88.80
石灰岩	波西米亚	88.82
	摩尔维亚	88.85
石 墨	芬 兰	89.17
	纽 约	89.55
	波西米亚	90.35
	摩尔维亚	90.46
	奥 地 利	90.71

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_x - R_{\text{ST}}}{R_{\text{ST}}} \times 10^3$$

R_x 为样品的同位素丰度比, R_{ST} 为标准物的同位素丰度比. 图 2.4 给出几种不同来源的硫中的 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$ 值.

各国的实验室对每一种元素都选用一个合适的“工作标准”, 例如, 我国测定珠穆朗玛峰上冰雪水的同位素组成时曾采用北京大学自来水作标准. 由于各研究者的工作标准不统一, 就有必要选择统一的世界标准作为比较的基点. 例如水(氢和氧的同位素)采用 SMOW 水样(标准平均洋水, standard mean oceanic water)作为世界标准.

几种重要元素的同位素标准物及其 R_{ST} 值见表 2.7.

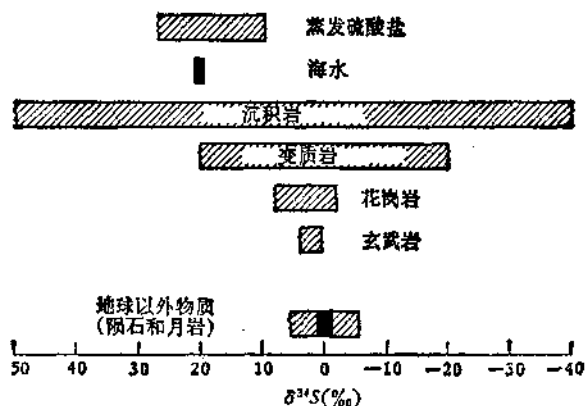


图 2.4 一些天然含硫物质中的 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$

表 2.7 同位素组成的国际标准

元 素	标 准 物 及 缩 写	R_{ST}
D/H	标准平均洋水 (SMOW-IAEA)	1.5576×10^{-4}
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	标准平均洋水 (SMOW-IAEA)	2.0052×10^{-3}
$^3\text{He}/^4\text{He}$	大气氦	1.4×10^{-6}
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	大气氮	3.65×10^{-3}
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	美洲拟箭石 (PDB)	1.1081×10^{-2}
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	一种陨硫铁 (CD)	0.045

2.3.2 氧同位素的分布

在六十年代以前,氧是原子量的基准。当发现氧同位素以后,又产生物理标度和化学标度的分立,旧化学标度以天然氧为 16.000000 作为标准,然而不同来源的氧在同位素组成上是有差异的,这就使得作为基准的氧的原子量也有所涨落,不同来源的氧的分子量(旧化学标度)的测定值如表 2.8。

M. Dole 从 1935 年就开始研究氧的同位素分布,他证明:空气中氧同位素组成在世界各地都是一致的,在较低的高度上也未发现氧同位素组成的变化,结论是从地面到 26.5km 高度之间的空气中 ^{18}O 的浓度变化不超过 0.0001atom%, 因此,可以将空气氧

表 2.8 不同来源的氧的原子量 ($O = 16.0000$)

氧 的 来 源	原 子 量
大西洋水	16.00000
美国密执安湖水	15.99998
空气	16.00012
石灰岩	16.00015
0°C时的 CO_2 (含水)	16.00018

当作标准来看。

空气的氧同位素组成以 A. O. Nier 在 1950 年的测定值最为准确。其数据是

$$^{16}O = 99.7587 \text{ atom}\%$$

$$^{17}O = 0.0374 \text{ atom}\%$$

$$^{18}O = 0.2039 \text{ atom}\%$$

或

$$^{16}O:^{17}O:^{18}O = 2667:1:5.5$$

$$^{16}O/^{18}O = 489.2 \pm 0.7$$

$$^{18}O/^{17}O = 5.5 \pm 0.1$$

应该指出，空气中氧的同位素组成与水中氧的同位素组成并不相同。空气中 ^{18}O 的含量比地表淡水高，这就是所谓的“Dole 效应”。

1935 年 Dole 指出：同一个氢样在空气中燃烧生成的水的密度要比与电解水得到的氧气合成的水的密度高一些。Dole 曾用几种方法测定这种差别。例如测定了天然水和用空气氧与无氧氢合成的水的密度差，

$$\Delta d_1 = 8.9\gamma^*$$

他还把水蒸气与无氧氢混合通过 450°C 的铂，这样得到了具有天然水的氧同位素组成的无氧水，这种水的密度比原料水密度低，

* 对于微小的密度差，过去经常用 $\gamma (=1 \times 10^{-6} g \cdot cm^{-3})$ 表示。水样的密度差 1 γ 相当于 0.00093%D 或是 0.00089% ^{18}O 浓度的变化。

$$\Delta d_2 = 15.5\gamma$$

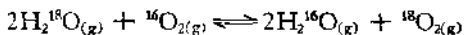
由之求得空气氧与水中氧的密度差为

$$\Delta d = \Delta d_2 - \Delta d_1 = 15.5 - 8.9 = 6.6\gamma$$

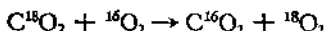
这个差值称为 Dole 校正值。不少作者测定了这一校正值，结果在 $6.0-8.6\gamma$ 范围内变化。用不同方法测定的 12 个值平均为 $7.0 \pm 0.6\gamma$ 。

Dole 效应和 Dole 校正值之所以重要是由于测定各种含氢物质的氘浓度时大多是用空气氧燃烧转化成水，然后再与基准水的密度相较而测出含氘量的变化。这时忽略掉 Dole 校正就不可能得出正确结果。

Dole 效应产生的原因有各种解释。Dole 认为是由下列同位素交换反应使大气氧中的 ^{18}O 富集：



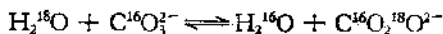
然后又有反应



由以上几个交换反应平衡常数求得的大气氧中 ^{18}O 含量比实际测得的数值高，据认为这是交换没有达到平衡所致。而 CO_2 与 O_2 的交换反应则要在平流层光照下才能进行，这反应是不可逆的，也未进行完全。

由于氧是地球上最丰富的元素，分别占地壳重量的 46%，水圈的 86% 和大气圈的 23%，在地球化学过程中起着突出的作用，研究氧同位素丰度的变异就十分有意义了。

在水-二氧化碳-碳酸盐体系中，存在着同位素交换平衡



该交换反应的平衡常数 K 与温度有关。Urey 在 1947 年计算了平衡常数的温度系数后，提出测量沉积碳酸盐中 ^{18}O 的相对丰度值来估算沉淀温度的方法，这方法被称为氧同位素温度计法，用来测定古海洋的温度。

上述交换反应的分离系数 α (定义见 5.2 节) 在 0°C 时为 1.035，

在 25℃ 时为 1.031. 相当于每 1℃ 变化约为 0.2‰. 1965 年 H. Craig 提出经验公式为

$$t(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 42\delta + 0.13\delta^2$$

δ 为碳酸盐矿中的 ^{18}O 组成变化(对 SMOW 样品)

$$\delta(\text{‰}) = \left[\frac{R_x - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \right] \times 10^{-3}$$

2.3.3 天然水中氘和氧同位素的分布

还在三十年代就已经开始研究天然水中氘和氧同位素含量的变化. E. H. Riesenfeld 和张青莲在 1936 年指出: 基准水(地下水和河水等)含有 0.035% 的 HDO 和 0.2% 的 ^{18}O , 分别相当于 18.3 γ 和 220 γ 的密度差. 海水的平均密度超过淡水 1.5 γ , 海水中含 0.036% 的 HDO, 相当于 $\Delta d = 18.9\gamma$, 所以有 $18.9 - 18.3 = 0.6\gamma$ 是由于海水中的氘增加所引起的, 而其余 0.9 γ 是由于 ^{18}O 的增加而引起的. 他们以陆水为基准测定了各种来源的水的密度变化如下:

产状	雪	雨	陆水	动物	洋水	植物	矿物
$\Delta d(\gamma)$	-2.3	-1.0	0	+1.2	+1.5	+1.7	+2.4

张青莲等认为各种来源的水的密度增值或减值是由于 H_2O -HDO 和 H_2^{16}O - H_2^{18}O 的蒸气压有差别而引起的. 在动植物体内, 容易蒸发和扩散的是水的较轻的分子, 留下来较重的分子, 因而使密度增加. 河水主要是由海洋蒸气凝聚降水形成的, 所以比海洋密度低. 而雨水下降值比雪小是由于水同位素分子的蒸气压差随温度上升而减小的缘故.

以后, 人们对各种来源的水的同位素组成作过详细的研究. 单凭密度的变化已足以说明各种水的同位素组成是不同的. 而引起变化的最有效作用还是蒸气压的差别.

在水的循环过程中, 氢同位素和氧同位素的分馏成比例. 在雨水中二者的分布有如下关系:

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10$$

图 2.5 是 Craig 1961 年所得的结果。

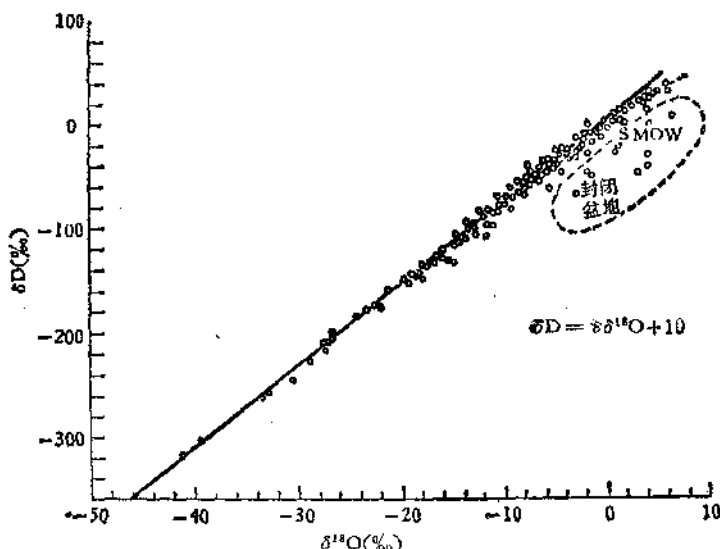


图 2.5 雨水的同位素变化

应该指出，大气降水中同位素组成变化与降水的性质和条件有关。在干燥气候下降雨时由于中途蒸发会使分馏程度加大。小雨滴中的氘浓度比大雨滴中的氘浓度大。在同一地区的降水，温度影响最大。Dansgaard 指出，全年雨水的平均 $^{18}O/^{16}O$ 比值与年平均气温成线性关系。气温降低一度，雨水的 $\delta^{18}O$ 值降低 0.7‰ 。

水在结冰时会发生同位素分离，有人估算冰要比未凝成冰的水的氘含量多 2‰ 。冰融化时其同位素组成随融化阶段的不同而不同，开始融化时氘贫乏，后来就富集了。在我国珠穆朗玛峰地区冰雪水研究中发现，在海拔 $4550-7027\text{m}$ 处的冰、雪、水中，氘和 ^{18}O 含量都比 SMOW 水样低。一般说，与 ^{18}O 对比，氘在固态冰雪中，比在液态水中有较大的相对富集。这可能是由于在反复熔融-凝固的过程中，D 比 ^{18}O 在固相中发生较大的富集，因为 HDO 和 H_2O 的熔点差比 $H_2^{18}O$ 和 $H_2^{16}O$ 的熔点差大得多。

曾经测定过世界各地许多河流的水样密度，证明平原河水的同位素组成还是十分稳定的。在早期的工作中常常采用河水或自来水(经澄清的河水或井泉水)作为基准水。但是，河水的来源是大气降水，而在不同地理条件和不同季节，大气降水的同位素组成是不同的。已经发现，不同国家的自来水的 D/H 比值相差可达 15%。

为了选定统一的标准，海水是理想的。总的说来，海水的同位素组成变化很小， δD 小于 1%， $\delta^{18}O$ 小于 1‰。但是蒸发作用对同位素影响很大。含盐量高的海水，D 与 ^{18}O 含量也相应增高，而淡水流入海中使含盐量降低的同时也稀释了 D 和 ^{18}O 。为了避免洋水不被大陆径流、冰川融化水稀释，采用开放洋区 500—2000 m 深处的洋水，并且由大西洋、太平洋和印度洋取等体积水样组合而成标准平均洋水 (SMOW) 作为统一标准。

1968 年，维也纳国际原子能机构 IAEA (International Atomic Energy Agency) 分发了一个人工配制的接近定义 SMOW 水样值的标准样品 V-SMOW。为了测定 V-SMOW 水样中的 D 和 ^{18}O 的绝对含量曾作过许多工作。Hagemann 制备了极纯的 1H_2O 作为标度的零点，测得 V-SMOW 水样的 D 组成

$$(D/H)_{SMOW} = (155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$$

Baertschi 用 >99.8% 的 $D_2^{16}O$ 和同位素纯的 $H_2^{16}O$ 配制人工校正样品，测得 V-SMOW 水样的 ^{18}O 组成

$$(^{18}O/^{16}O)_{SMOW} = (2005.20 \pm 0.45) \times 10^{-6}$$

SMOW 水样是理想的平均洋水样品，实际上每个大洋的水还围绕这平均值涨落

	大 西 洋	太 平 洋	印 度 洋
$\delta D(\text{‰})$	-0.7	+0.9	+0.1
$\delta^{18}O(\text{‰})$	+0.14	+0.04	-0.07

2.3.4 引起同位素分布涨落的机理

在自然界中同位素分布的涨落主要是由于同位素效应所引起的。包括以下几方面:

(1) 物理的同位素效应 主要是由于同位素的质量差而引起的扩散速度、重力分布的不同。例如在油田中较浅的井中硫的 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 值较高,这说明位于下部油层里的 H_2S 向上扩散时,轻组分扩散得较快。在地球大气高层中惰性气体 He 和 Ne 富集,而 Ar 贫乏。而氮同位素则是高空中的 ^{14}N 富集。

(2) 热力学同位素效应 包括有因蒸气压不同而引起的分馏作用,这在上节水的循环过程中已介绍了。又在不同物相间的同位素交换反应也引起分馏,如 Dole 效应。氧同位素温度计就是利用此效应制定的。

(3) 动力学同位素效应 由于不同的同位素分子参加化学(或生物化学)反应的速度不同而引起了同位素组成的变化,其中最起作用的是自然界中发生的各种生化反应,例如光合作用和呼吸作用都会使氧同位素分馏。当细菌使硫酸盐还原成 H_2S 时,在剩余的硫酸盐中 ^{34}S 和 ^{18}O 都有富集。

关于同位素效应的有关理论在下面几章中将详细介绍。

除了以上原因外,由于放射性蜕变的结果也会使某些同位素组成变化。例如铀矿中 ^{206}Pb 增多,钍矿中 ^{208}Pb 增多。钾矿石中由于 ^{40}K 的蜕变生成 ^{40}Ar 和 ^{40}Ca 等等。

研究各种元素的同位素分布的变异及其与地球化学过程的关系已发展成为一门重要分支学科——同位素地质学。最近十几年来又产生了稳定同位素地球化学的新分支。有关内容可参考 Rankama 等人的专著。

2.4 元素的起源和演化^[4-6]

在我们所观测到的宇宙间,各种元素及其同位素分布的总趋势与地球类似,但有不少元素及同位素又有很大差异。例如 43 号

元素 Tc 在地球上已绝迹,但在某些恒星上含量还相当丰富。宇宙间 H/D 值约为 6.1×10^4 , 而地球上则为 6409。地球上的氘含量增大是地球形成过程中较轻的氢大量逃逸所造成的。

要解释我们观测到的宇宙中各种同位素分布规律就必须把元素的起源和演化过程和宇宙的演化过程联系在一起。

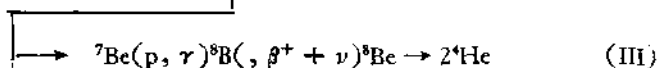
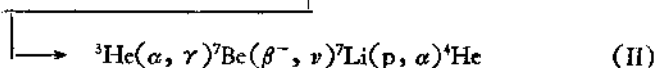
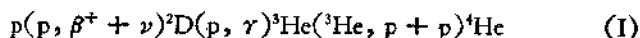
现代宇宙学理论认为: 原始宇宙是完全由中子组成的非常炽热, 非常稠密的大火球。后来, 宇宙开始膨胀并变冷, 这时中子逐渐蜕变为质子和电子。这由中子、质子和电子组成的原始物质名叫“太素”(yelm)。

当原始宇宙温度下降到 $10^9 - 10^{10} \text{K}$ 时, 质子与中子结合成氘, 氘又俘获中子经过 β 蜕变生成 ^3He , ^3He 又俘获中子生成 ^4He 。由于没有 $A=5$ 和 8 的稳定核, 所以 (n, β) 反应通不过 $A=5$ 和 8 的阈。因此在原始宇宙过程中主要生成大量的氢和一部分氦, 还可能有一定的氘和少量的 Li, 最后弥散开来, 形成星际物质。

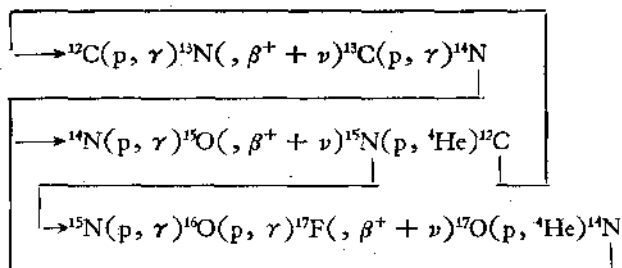
更重的核主要是在恒星演化过程中形成的。这是 Burbidge 夫妇、Fowler 和 Hoyle 在 1957 年提出的, 通常简称 B²FH 理论。该理论认为: 星际物质的主要组成是氢, 原始恒星是靠引力收缩由星际物质形成的, 收缩时放出的引力势能使原始恒星内部的温度上升。当温度上升到 10^6K 左右, D、Li、Be、B 参与的核反应开始进行。而当温度进一步升到 $7 \times 10^6 \text{K}$ 以上时, 氢核的聚变反应开始进行。这时核反应辐射膨胀抵制恒星因引力而继续收缩, 这时恒星进入相对稳定的主序阶段。星能的来源是氢燃烧。

氢燃烧是四个氢核聚变成一个氦核。分为 p-p 链和 C-N 循环两种过程。

近年来发现 p-p 链分为三个支链反应:



若组成恒星的原始物质中只有氢,开始时只进行反应(I)。只有当 ${}^4\text{He}$ 量足够多时反应(II)、(III)才能进行。若原始物质中有碳或氮时,作为“催化剂”又可以发生C-N循环反应:

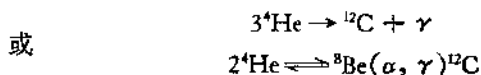


在太阳内部,目前p-p链反应约占96%,C-N循环约占4%。在典型恒星中,在 10^7 — $2 \times 10^7\text{K}$ 氢燃烧可稳定进行 10^6 — 10^{10} 年。太阳已进行约46亿年,还可继续进行约50亿年。在这阶段主要是由H生成He,同时也会有 ${}^{13}\text{C}$ 、 ${}^{15}\text{N}$ 、 ${}^{17}\text{O}$ 等生成。

当恒星核心的氢全部转为氦(约占恒星总质量的10—15%)以后,在核心的核反应停止了,辐射压力降低,引力收缩又占优势,其结果是核心收缩使温度上升,同时恒星外壳膨胀,离开主序阶段,变为红巨星。

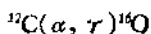
当核心的氦因引力收缩使温度升高到 10^8K ,密度 $\rho > 10^3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,氦聚变反应开始了。由于恒星内部辐射压力增加,改变了恒星的物理状态,恒星进入新的演化阶段,形成脉动变星。星能的主要来源是氦燃烧。

氦燃烧主要进行的是由三个 ${}^4\text{He}$ 合成一个 ${}^{12}\text{C}$ 的热核反应。即所谓 3α -反应:



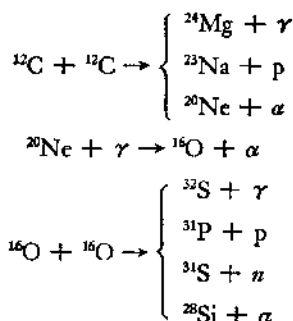
这是1952年在实验室中证实了的反应。这反应通过了 $A=5$ 和8的阈,成为生成比 ${}^{12}\text{C}$ 更重的元素的途径。

${}^{12}\text{C}$ 生成后继续与 ${}^4\text{He}$ 反应生成 ${}^{16}\text{O}$ 。

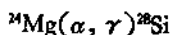


这过程主要生成 ^{12}C 和 ^{16}O 。若核心进一步收缩,温度升高到 $5 \times 10^8 - 10^9 \text{K}$, 又会发生碳燃烧和氧燃烧反应。

碳和氧燃烧时生成多种核:



在这些反应中释放出来的 α 粒子能量极大,可以达到 10MeV , 因而可以被比 Mg 更重的核俘获发生如

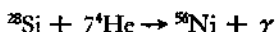
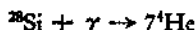


类型反应,从而生成 ${}^{28}\text{Si}$ 、 ${}^{32}\text{S}$ 、 ${}^{36}\text{Ar}$ 、 ${}^{40}\text{Ca}$ 、 ${}^{44}\text{Ca}$ 、 ${}^{48}\text{Ti}$ 等 $A = 4n$ (n 为整数)的核。这就是 B²FH 理论中的 α -过程。当然,随着原子序数的增加,核的生成几率大为减小。

以上过程的主要产物是 ${}^{28}\text{Si}$, 其结果是使恒星形成以硅为主的核心。当收缩升温到 $2 \times 10^9 \text{K}$ 时开始硅燃烧过程,即光分解转位

硅燃烧和碳氧燃烧不同。由于核电荷很大,所以两个硅核相撞发生反应是极困难的。更重元素的形成有新的机理。

当温度升高到 $2 \times 10^9 \text{K}$ 以上时,光子能量可以达到 $2 \times 10^5 \text{eV}$, 这时可以使 Mg 、 Si 、 S 等核发生光分解生成 α 粒子和质子,它们随即与别的核结合而生成更重的核。例如



这种一个核裂解又与另一个核结合的过程名叫硅燃烧,虽然参与反应的核不仅是硅,也可以是别的元素。这过程可以生成铁族元素。

当恒星演化到这阶段,核心的温度已十分高了,若进一步增高到 $4 \times 10^8 \text{K}$, 则可以在几秒或几分钟内达到核的统计平衡状态,这就是平衡过程,简称 ϵ -过程。

ϵ -过程 (equilibrium process) 生成丰度图上铁峰附近的元素,即 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等。这时进行的核反应是多种多样的。 (γ, α) 、 (γ, p) 、 (γ, n) 、 (α, γ) 、 (p, γ) 、 (n, γ) 以及一些重核反应都能发生。

B²FH 计算了平衡过程铁峰附近元素的分布值,结果与太阳系中元素分布的观测值十分符合。

由于各种元素的核的结合能在铁峰处已经达到最高点。所以到这时恒星中发生的核聚变反应不能继续下去了。 ϵ -过程的结果生成以铁为主的核心,这时恒星已经进入风烛残年了。恒星的每一个演化阶段的进一步升温过程是靠引力收缩完成的,对于不同质量的恒星的演化过程是不同的。例如质量 < 0.08 太阳质量的星,根本不会升温到引发核反应。这里有一个量变到质变的辩证关系,不同质量的恒星引力收缩能达到的极限温度不同,因而在恒星内部能引发的核反应也不同。理论计算的结果如下:

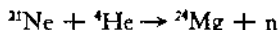
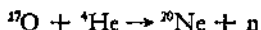
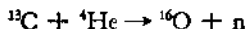
质 量 (太 阳=1)	能 发 生 的 核 反 应
0.08	不发生
0.3	H 燃烧
0.7	H、He 燃烧
5.0	H、He、C 燃烧
30.0	全部合成元素反应

比 Ni 更重的核不是聚变反应生成的,而是轻核连续俘获中子而生成的。由于中子是电中性的,与重核作用时没有电斥力,反应就容易些。问题在于需要有强的中子流。中子俘获过程就其速度而言可分为慢过程和快过程。

s -过程 (slow time-scale process), 即慢过程,其特点是一个核俘获中子以后,经过 β 蜕变生成原子序数更高的核以后再俘获新的中子。即俘获中子的速度慢于 β 蜕变速度,中子俘获的时间可

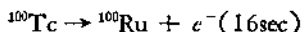
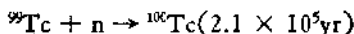
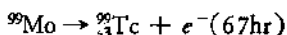
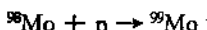
能要延续 10^3-10^5 年。

s -过程在红巨星阶段已经开始进行。这时在星的核心中可以发生 (α, n) 反应:



生成的中子被一些较重的核俘获, 主要生成中子数为 50、82、126 的幻数核, 形成 $A = 90、138、208$ 的峰 (^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{208}Pb , ^{209}Bi)。

早已观测到在某些恒星中 Tc 特别多。这可以用 s -过程来说明, 认为在恒星中进行着:

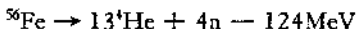


由于 ^{99}Tc 的寿命为 2.1×10^5 年, 所以在 s -过程正进行时 Tc 的丰度与相邻元素 Mo 和 Ru 相当。只是在 s -过程停止后, Tc 才逐渐“灭绝”。

r -过程 (rapid time-scale process) 即快过程。其特点是快速连续俘获中子, 生成的核还没来得及 β 蜕变就俘获了新中子, 直到生成失去俘获中子能力的极不稳定的核为止。

实现这过程需要极高的温度和极高的中子流密度。一般认为是在恒星演化末期, 在爆发出超新星的短促时间内进行的。

大质量的恒星演化到晚期形成以铁为主的核心。当进一步收缩使核心温度增高到 $4 \times 10^9 \text{K}$ 以上时, 会发生铁-氦转变反应



反应大量吸热, 使恒星中心温度下降, 核心处于爆缩状态, 随之而来的是一次大爆炸, 恒星光度突然增加到太阳的 10^9 倍! 这就是超新星爆发。在爆发的同时产生的大量中子促使 r -过程进行, 大约 0.1—1 秒时间就可俘获一个中子, 由之生成重元素 U、Th...

和中子过剩的核,形成 $A = 80, 130, 194$ 附近的峰。

由于在超新星的光谱中发现了 Cf, 并且超新星光度减弱的半衰期和 ^{254}Cf 的半衰期一致 (约为 55 天)。所以有人认为在超新星爆发时会产生超铀元素和超重元素, 即 $Z = 114, A = 298 \sim 300$ 的元素。估计其原始丰度可以达到 $0.179 \sim 0.556$ ($\text{Si} = 10^6$)。

最后, 还要提一下 p- 过程和 r- 过程。

p- 过程 (proton capture process) 是质子俘获过程, 用以解释某些质子过剩核如: ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{113}In 等的生成。一般认为是通过 (p, γ) 反应生成的。但也有人认为这种反应缺乏观测事实。

r- 过程主要解释 ^2D 、Li、Be、B 等低丰度轻元素的生成。现在认为它们可能是宇宙线中的高能质子与星际气体中的 C、N、O 核碰撞生成的。此外, 在一些磁场很强的恒星表面, 质子可以被磁

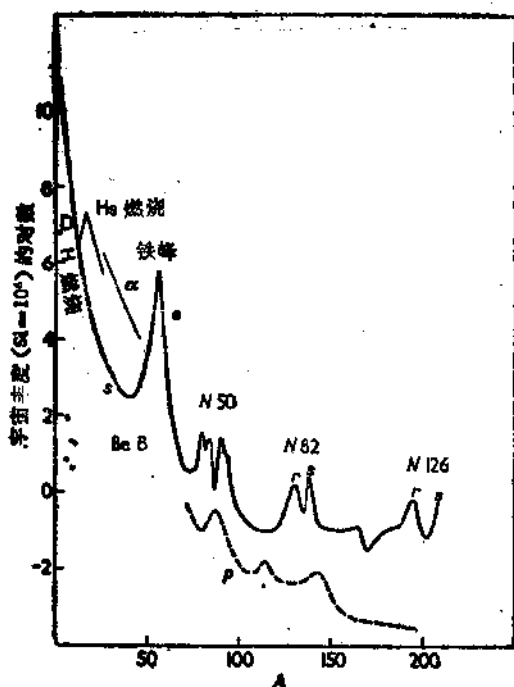


图 2.6 元素的宇宙分布

场加速到 5—50MeV, 这时可以与恒星表面的 C、N、O 核反应生成轻元素。

图 2.6 是元素的宇宙分布曲线, 图中注明了各类元素的生成过程。

图 2.7 是重元素合成机理图。由之可见, 大多数稳定的重同位素是在 s-过程中形成的。通过连续俘获中子生成同位素, 直到形成放射核才发生 β -蜕变形成原子序数增加 1 的核, 然后又开始俘获新的中子。不能由 s-过程生成的核则通过 r-过程和 p-过程合成。由相对丰度值可见 p-过程核的丰度要比 s-过程的小得多。图 2.7 表示出稳定同位素最多的锡同位素的形成过程, 可以由相对丰度值明显区别 s-r 和 p-过程核。(r) 表示同时有 r-过程合成。

在书末 (342 页) 附录 10.2 的元素和核素的宇宙丰度表中列出了各种核素合成的主要过程。表中 U 为宇宙过程, 即原始宇宙膨胀时形成的, N 为新星爆发过程。

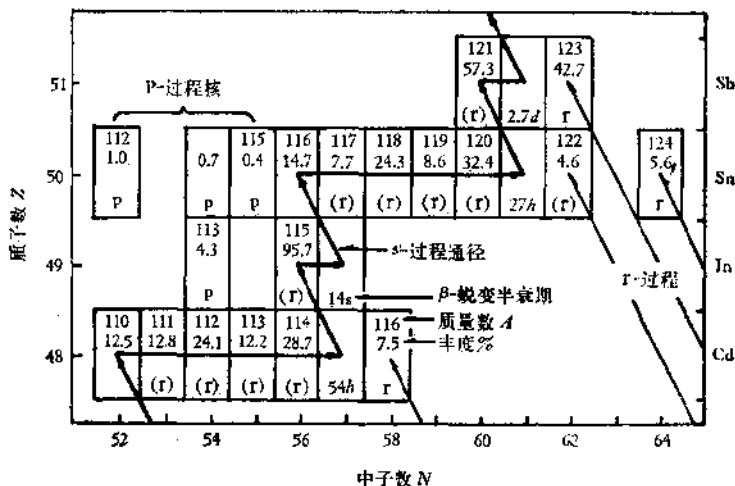


图 2.7 重元素合成机理

参 考 文 献

- [1] 兰卡玛 (K. Rankama) 著, 朱锡涛译, 《同位素地质学》, 地质出版社(1960).
- [2] K. Rankama, "Progress in Isotope Geology", Interscience (1963).
- [3] 霍夫斯 (J. Hoefs) 著, 丁悌平译, 《稳定同位素地球化学》, 科学出版社 (1976).
- [4] A. G. W. Cameron, *Space Sci. Rev.*, **15**, 121(1973).
- [5] R. J. Tayler, "The Origin of the Chemical Elements", Wykeham (1972).
- [6] Э. В. Соботович, "Изотопная космохимия", Атомиздат (1974).
- [7] E. H. Riesenfeld T. L. Chang(张育莲), *Ber. deut. chem. Ges.*, **69**, 1302, 1305, 1308(1936).

40.3 同位素及其化合物的物理性质

3.1 光谱中的同位素效应^[1,3]

3.1.1 同位素分子和同位素效应

由于一种元素可以有几种同位素, 因此对于同一个化合物的分子将会有许多同位素分子变种. 这些同位素分子变种统称为**同位素分子**.

以天然水为例, 氢有两种同位素 H 和 D (不考虑痕量的 T); 氧有三种同位素 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O . 所以天然水中可以有九种同位素分子, 如表 3.1 所示:

表 3.1 天然水的同位素分子

水	^{16}O	^{17}O	^{18}O
H_2O	$\text{H}_2^{16}\text{O}_{(18)}$	$\text{H}_2^{17}\text{O}_{(19)}$	$\text{H}_2^{18}\text{O}_{(20)}$
HDO	$\text{HD}^{16}\text{O}_{(19)}$	$\text{HD}^{17}\text{O}_{(20)}$	$\text{HD}^{18}\text{O}_{(21)}$
D_2O	$\text{D}_2^{16}\text{O}_{(20)}$	$\text{D}_2^{17}\text{O}_{(21)}$	$\text{D}_2^{18}\text{O}_{(22)}$

在表 3.1 中, 纵列的分子中氢的同位素不同, 可以叫做**氢同位素分子**. 由于水分子中有两个氢原子, 氢可以有两个取代级. 我们通常把 H_2O 叫做**轻水**(light water), D_2O 叫做**重水**(heavy water), 而把 HDO 叫做**半重水**(half-heavy water).

横排的分子中氧的同位素不同, 可以叫做**氧同位素分子**.

在表 3.1 中, 括号中的数字为分子的质量数. 我们可以看到对角线上的分子的质量数是相同的, 例如 D_2^{16}O , HD^{17}O 和 H_2^{18}O 的质量数都是 20. 对于这类同位素分子叫做**同位素同量异素分子**(isotop-isobaric molecules).

除此以外, 还有一类同位素分子, 例如, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 和 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$,

分子的同位素组成相同,但 ^{14}N 和 ^{15}N 的位置不同,这叫做**同位素同素异构分子** (isotop-isomeric molecules)。在有机同位素分子中经常会遇到这类分子。

关于分子的同位素取代级,对于 AX_n 型分子,设 X 有两种不同的同位素 X^0 和 X^* ,则可以有: AX_n^0 、 $\text{AX}_{n-1}^0\text{X}^*$ 、 $\cdots$ 、 $\text{AX}_{n-i}^0\text{X}_i^*$ 、 $\cdots$ 、 $\text{AX}_n^*\text{X}_{n-1}^*$ 、 AX_n^* , 共 $n+1$ 种不同取代级的同位素分子。

在一般的概念中总认为不同的同位素分子在物理性质尤其是化学性质上是没有差异的,因为从元素的观点看,它们仍然是同一个物质。实际上不然,当一种元素的某一种同位素被另一种质量不同的同位素取代后,就会引起物理性质和化学性质上的差异,这就是**同位素效应**。同位素化学主要研究同位素分子的各种行为之间的差异,也就是要研究各种同位素效应。

同位素效应是由于同位素在质量、核自旋等性质上的差异所引起的。同位素质量的相对差别越大,所引起的物理和化学性质上的同位素效应就越大。显然,对氢而言同位素效应应该最大。就氧而言,对氧的质量相差约为 100%,对氖则相差约为 200%。而 ^{12}C 对 ^{13}C 相差约为 8.5%。 ^{16}O 对 ^{18}O 相差约为 12.5%。而对于 ^{235}U 和 ^{238}U , 相差仅仅为 1.3%。我们看到, H_2 和 D_2 的蒸发热在三相点时相差 41.3%。 H_2^{16}O 和 H_2^{18}O 在沸点时的蒸发热相差仅为 0.13%。而对于 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 在蒸发热上的差别,用现在的最精密的实验方法还测不出来,但从理论上可以预言肯定是有极微小的差别的。

有些物理性质与其核质量的相对差异没有直接联系,只与分子的结构有关,这时同位素效应一般极小。例如,在 25°C , H_2O 和 D_2O 的折射率仅仅相差 0.37%,而导磁率和偶极矩则几乎完全相等。

研究同位素效应有十分重大的意义,在实践方面它是同位素分析和分离的理论基础。在理论方面,由于它是在化学结构几乎不变的情况下引起的物理-化学常数的改变,这就更深入地揭示了物质微观结构及性质之间的相互关系,使我们有可能超越元素的

概念更深入地认识物质世界的本质。

对于氘、重水等重要的轻同位素及其化合物的宏观物理常数，在本世纪三十年代已有较普遍的测定。随着实验技术的发展，这些测定值不断得到补充和修正。而微观结构的数据，如 D_2O 的键长、键角的测定工作则是五十年代—六十年代完成的，至于其它大多数元素的同位素资料则直到目前还处于广泛积累阶段，七十年代以来这方面的研究显著增多，但仍显得十分残缺和零散。

同位素效应大致可分为物理的同位素效应、热力学同位素效应和动力学同位素效应等三个方面。热力学同位素效应主要研究化学平衡和相平衡过程中的同位素效应。动力学同位素效应主要研究化学反应速度方面的同位素效应，近年来已深入到生命过程的研究，形成生物学同位素效应的新研究领域。

3.1.2 光谱中的同位素效应

由于同位素的核质量不同使原子或分子的能级发生变化，由之引起原子光谱和分子光谱的谱线位移。此外，由于核自旋的不同，也会引起光谱精细结构的变化。最后，如果分子中某些元素只有部分原子被不同的同位素取代，这就会破坏分子的对称性，由之产生谱线分裂，并且在红外光谱和并合散射光谱的振动结构中出现新的谱线和谱带。

在早期的研究中曾利用分子光谱和原子光谱发现新的同位素。而目前研究光谱中的同位素效应不仅是用来分析同位素，而更主要是用来研究分子结构。

由于光谱的理论十分繁复，在这里只介绍主要的光谱同位素效应。

(1) 原子光谱

氢和类氢原子的电子能级公式为

$$-E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} \cdot \frac{M}{M+m} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (3.1)$$

式中 m 为电子质量， e 为电子电荷， M 为原子核质量， Z 为核电荷

数(原子序数), h 为 Planck 常数, n 为主量子数。

对于氢及其同位素而言, $Z = 1$, 一个电子由 n_2 轨道跃迁至 n_1 轨道时, 发射光子的能量为

$$\begin{aligned}\Delta E = E_2 - E_1 &= h\nu = \hbar\omega c \\ &= \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \cdot \frac{M}{M+m} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)\end{aligned}\quad (3.2)$$

式中 ν 为以每秒振动周数表示的光子频率, ω 则是以波数 (cm^{-1}) 表示的频率, c 为光速。

由 (3.2) 式

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{M}{M+m} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= R_\infty \left(\frac{M}{M+m} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)\end{aligned}\quad (3.3)$$

R_∞ 为核质量为无限大时的 Rydberg 常数。

对于氘, 同样可用 (3.3) 式, 只是核质量 M 不同, 由之引起了频率的改变。对于同一条谱线 (n_1 和 n_2 相同) 氘对氢的相对位移为

$$\frac{\omega_D - \omega_H}{\omega_H} = \frac{m(M_D - M_H)}{M_H(M_D + m)} \quad (3.4)$$

若以波长 $\lambda = \frac{1}{\omega}$ 来表示, 并忽略掉分母中的电子质量 m , 可以得到谱线位移

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \lambda_H - \lambda_D \\ &= \lambda_H \cdot \frac{m(M_D - M_H)}{M_H M_D}\end{aligned}\quad (3.5)$$

代入相应的 m 、 M_H 和 M_D 值

$$m = 5.4858026 \times 10^{-4} \text{u}$$

$$M_H = 1.007276470 \text{u}$$

$$M_D = 2.01355319 \text{u}$$

得到

$$\Delta\lambda = 2.72 \times 10^{-4} \lambda_H$$

即氘的原子光谱线比相应的氢的原子光谱线频率大, 波长短。

1932 年 Urey 等计算了氘、氦和氦的 Balmer 系($n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5 \dots$)的光谱线波长,如表 3.2. 他以此为根据利用原子光谱发现了氘.

1933 年 S. S. Ballard 和 H. E. White 计算了氘和氦的 Lyman 系($n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$)的光谱线波长,与观测值也十分符合. 其结果如表 3.3.

对于其它元素的同位素原子光谱线位移要小得多,因为核质量的相对差别要小得多.

表 3.2 氘和氦的 Balmer 系 ($n_1 = 2$) 波长

谱 线	$\lambda_H(\text{\AA})$	$\lambda_D(\text{\AA})$	$\Delta\lambda(\text{\AA})$	
			计算值	观测值
$\alpha \quad n_2 = 3$	6564.686	6562.899	1.787	1.783
$\beta \quad n_2 = 4$	4862.730	4861.407	1.323	1.330
$\gamma \quad n_2 = 5$	4341.723	4340.541	1.182	1.181
$\delta \quad n_2 = 6$	4102.929	4101.812	1.117	1.110

表 3.3 氘和氦的 Lyman 系 ($n_1 = 1$) 波长

谱 线	$\lambda_H(\text{\AA})$	$\lambda_D(\text{\AA})$	$\Delta\lambda(\text{\AA})$	
			计算值	观测值
$n_2 = 2$	1215.664	1215.334	0.330	0.330
3	1025.718	1025.439	0.279	0.276
4	972.533	972.269	0.264	0.266
5	949.739	949.481	0.258	0.262
6	937.800	937.545	0.255	0.274
7	930.744	930.491	0.253	0.258

同位素的原子光谱不仅仅用于同位素分析,更主要地用于测定某些基本物理常数. 例如,由(3.3)式有

$$\omega_i = R_i \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.6)$$

式中

$$R_i = R_\infty \left(\frac{1}{1 + m/M_i} \right)$$

或

$$R_{\infty} = R_i(1 + m/M_i) \quad (3.7)$$

这里 $i = \text{H, D, He}$ 等。

研究 H 、 D 和 He^+ 的原子光谱可以测定 R_{H} 、 R_{D} 和 R_{He} ，又由质谱法精密测定出 M_{H} 、 M_{D} 和 M_{He} 值后，由(3.7)式可求出 R_{∞} 的值，还可求出电子质量 m 。

1973 年 E. R. Cohen 和 B. N. Taylor 采取四个 R_{∞} 的测定值平均，给出

$$R_{\infty} = 109737.3177 \pm 0.0083 \text{cm}^{-1}$$

已为国际采用。

1974 年 T. W. Hansch 等研究氦和氦的 Balmer 系 α 线的精细结构，测得

$$R_{\infty} = 109737.3143 \pm 0.0010 \text{cm}^{-1}$$

测量精度提高了约 10 倍。

(2) 分子光谱

分子和原子一样也有其特征的能级，分子的能级要比原子的能级复杂得多，除了电子能级之外，还有组成分子的各原子核间的振动能级和分子的转动能级。所以分子能级的能量由三部分组成

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (3.8)$$

式中 E_e 为电子能量， E_v 为振动能量， E_r 为转动能量。当分子由能级 E' 跃迁到 E'' 时，吸收或放出辐射的频率为

$$\omega = \frac{1}{hc} [(E'_e - E''_e) + (E'_v - E''_v) + (E'_r - E''_r)] \quad (3.9)$$

电子的能级能量差 ΔE_e 一般在 $1-20\text{eV}$ ，所以位于紫外及可见光部分，振动能级能量差 ΔE_v 一般在 $0.05-1\text{eV}$ ，单独振动能级跃迁产生的光谱线位于红外区，转动能级能量差 ΔE_r 一般在 $0.05-10^{-4}\text{eV}$ ，单独转动能级跃迁产生的光谱线位于远红外区。

下面先考虑转动光谱中的同位素位移，对于双原子分子，若把它看作是刚性转子，则其转动惯量

$$I = \mu r^2 \quad (3.10)$$

式中 r 为两个原子核间距, μ 为折合质量

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (3.11)$$

M_1 和 M_2 分别为构成分子的两个原子的质量, 显然 μ 随着任一原子质量的增长而增大. 在两个原子相同, 质量为 M 时

$$\mu = \frac{M}{2} \quad (3.12)$$

即正比于 M .

转动能量

$$E_R = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = BJ(J+1) \quad (3.13)$$

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

J 为转动量子数, 当分子没有正仲异构时, $J = 0, 1, 2, \dots$.

在同位素取代后分子的转动能量由 E_R 变为 E_R^* , 由(3.13)式有

$$\frac{E_R}{E_R^*} = \frac{I}{I^*} \quad (3.14)$$

由于同位素取代后对于分子的核间距 r 影响极微, 所以由(3.10)式有

$$\frac{E_R}{E_R^*} = \frac{\mu^*}{\mu} = \frac{1}{\rho^2} \quad (3.15)$$

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}} \quad (3.16)$$

因此

$$\Delta E_R = E_R - E_R^* = (1 - \rho^2) E_R \quad (3.17)$$

由于大多数元素的同位素质量变化不大, 所以 I 的变化也不大, 只有氢的同位素是例外, 在由 H_2 过渡到 D_2 和 T_2 时, μ 增大 2 倍和 3 倍. 对于 HX 、 DX 和 TX 分子

$$\mu_{HX}^{-1} = \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_H}$$

$$\mu_{DX}^{-1} = \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_D} \quad (3.18)$$

$$\mu_{TX}^{-1} = \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_T}$$

当 $M_X \gg M_T$ 时有

$$\mu_{HX} : \mu_{DX} : \mu_{TX} \approx 1 : 2 : 3 \quad (3.19)$$

表 3.4 中列出了含有氢同位素的化合物的 r 、 μ 和 I 值。

表 3.4 氢同位素化合物的 r 、 μ 和 I 值

分 子	$\mu(M_H)$	$r(\text{\AA})$	$I(10^{-41} \text{g} \cdot \text{cm}^2)$
H ₂	0.50	0.7414	4.57
DH	0.66	0.7413	6.10
D ₂	1.00	0.7417	9.15
TH	0.75	(0.7414)	6.85
T ₂	1.50	(0.7414)	13.7
OH	0.94	0.9710	14.7
OD	1.78	0.969	27.7
HCl	0.97	1.2747	25.4
DCl	1.89	1.275	51.2

对于多原子复杂分子,转动惯量的计算要复杂得多,一般用三个互相垂直的分量 I_A 、 I_B 和 I_C 表示。总的说来,转动光谱中的同位素位移是非常小的。

下面讨论振动光谱中的同位素效应。对于双原子分子,若当作简谐振子考虑,其振动能量为

$$E_v = hc\omega_0(v + 1/2) \quad (3.20)$$

v 为振动量子数,可以由 $0 \rightarrow \infty$ 的任意正整数。 ω_0 为基频。

当温度 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时, $v = 0$, 此时有

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\omega_0 \quad (3.21)$$

E_0 为零点振动能,简称零点能。

对于作简谐振动的双原子分子,基频

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{a}{\mu}} \quad (3.22)$$

a 为键的力常数, μ 为分子的折合质量。

对同位素取代分子可以认为不影响 a 值。这时同位素取代分子的基频为

$$\omega_0^* = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{a}{\mu^*}} \quad (3.22')$$

所以有

$$\frac{\omega_0^*}{\omega_0} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}} = \rho$$

$$\omega_0^* = \rho \omega_0 \quad (3.23)$$

对于同位素取代分子, 零点能为

$$E_0^* = \frac{1}{2} h c \omega_0^* = \frac{1}{2} \rho h c \omega_0 \quad (3.24)$$

所以零点振动能的同位素位移为

$$\Delta E_0 = E_0 - E_0^* = \frac{1}{2} (1 - \rho) h c \omega_0 \quad (3.25)$$

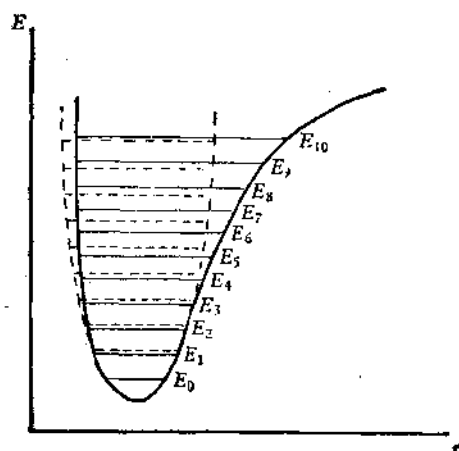


图 3.1 双原子分子势能曲线
——简谐振子 ——真实情况

实际上, 双原子分子并非简谐振子, 其振动的势能曲线如图 3.1. 要考虑非谐性校正, 此时振动能

$$E_v = hc\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_c hc\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.26)$$

χ_c 为非谐性参数。

当 $v = 0$ 时, 零点能为

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\omega_0 \left(1 - \frac{\chi_c}{2} \right) \quad (3.27)$$

由于非谐性参数 χ_c 与基频 ω_0 和分子的转动惯量 I 成反比, 而 I 又与折合质量 μ 成正比, 所以在同位素取代后

$$\frac{\chi_c^* \omega_0}{\chi_c \omega_0} = \frac{I}{I^*} = \frac{\mu}{\mu^*} = \rho^2 \quad (3.28)$$

对于同位素取代分子, 振动能

$$E_v^* = \rho hc\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 hc\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.29)$$

零点振能为

$$E_0^* = \frac{1}{2} \rho hc\omega_0 \left(1 - \frac{\rho \chi_c}{2} \right) \quad (3.30)$$

在表 3.5 中列出若干双原子同位素分子的 ω_0 和 $\chi_c \omega_0$ 值。对于其中一个同位素分子需要由光谱数据得到, 而对于另一个同位素分子若是没有准确的光谱数据, 则可以用折合质量由 (3.23) 和 (3.28) 式计算。

在简化计算时一般可以略去非谐性参数。例如, 由光谱数据得到 H^{35}Cl 的基频 $\omega_0 = 2989\text{cm}^{-1}$, 为了求 D^{35}Cl 的基频, 先求 ρ

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}} = \sqrt{\frac{35}{\frac{1+35}{2 \times 35}}} = 0.717$$

由 (3.24)

$$\omega_0^* = \omega_0 \rho = 2989 \times 0.717 = 2143\text{cm}^{-1}$$

在发现氘以后, 由于质量效应大, 通过氯化氢的分子光谱立即

表 3.5 双原子分子的 ω_0 和 $\chi_c \omega_0$ 值

分 子	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$-\chi_c \omega_0(\text{cm}^{-1})$	分 子	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$-\chi_c \omega_0(\text{cm}^{-1})$
H ₂	4405.30	125.325	³⁹ KD	794.2	7.38
HD	3817.09	94.02	H ³⁵ Cl	2988.95	51.65
D ₂	3117.07	62.72	D ³⁵ Cl	2142.62	26.54
HT	3598.14	83.60	T ³⁵ Cl	1774.71	18.21
DT	2845.64	52.28	H ³⁷ Cl	2985.6	51.24
T ₂	2546.50	41.88	D ³⁷ Cl	2139.5	26.46
⁷ LiH	1405.65	23.20	³⁵ Cl ₂	564.9	4.0
⁷ LiD	1055.12	13.23	³⁷ Cl ₂	549.4	3.8
¹⁴ N ₂	2359.61	14.45	H ⁷⁹ Br	2649.67	45.21
¹⁵ N ₂	2279.6	13.48	D ⁷⁹ Br	1885.3	22.89
¹⁴ N ¹⁶ O	1936.54	14.50	T ⁷⁹ Br	1550.54	15.48
¹⁵ N ¹⁶ O	1872.34	13.99	H ⁸¹ Br	2646.6	45.19
¹⁶ O ₂	1580.4	12.07	D ⁸¹ Br	1883.9	22.87
¹⁸ O ₂	1490.0	10.73	⁷⁹ Br ₂	323.86	1.07
¹² C ¹⁶ O	2168.2	13.04	⁸¹ Br ₂	319.84	1.04
¹³ C ¹⁶ O	2121.33	12.42	H ¹²⁷ I	2309.53	39.74
¹² C ¹⁸ O	2115.9	12.42	D ¹²⁷ I	1640.3	29.04
¹³ NaH	1172.2	19.72	T ¹²⁷ I	1345.50	13.48
²³ NaD	893.2	14.99	¹²⁷ I ₂	214.36	0.59
³⁹ KH	983.3	14.40	¹²⁹ I ₂	212.69	0.58

证实了氘的存在。在氯化氢的分子光谱中除了 H³⁵Cl 的带系外,还发现有距离 H³⁵Cl 带系为 810cm⁻¹ 的另一组带系,这是 D³⁵Cl 的带系(图 3.2),由这个距离可以计算出 $\rho^2 = 0.51443$,由此可以求出氘的原子量为 2.0144(¹⁶O = 16),这与质谱法测定值十分符合。

应该指出,由于两个同位素分子的势能曲线实际是一样的,所以同位素分子解离能 D 的差值等于负的零点能的差值。

$$\Delta D = -\Delta E_0 \quad (3.31)$$

对于由 n 个原子组成的多原子分子,情况要复杂得多。将有 $3n - 6$ 个(对直线型分子有 $3n - 5$ 个)振动基频,这时分子的总振动能各个振动能之和。

例如水分子就有三种基本振动,如图 3.3 所示。

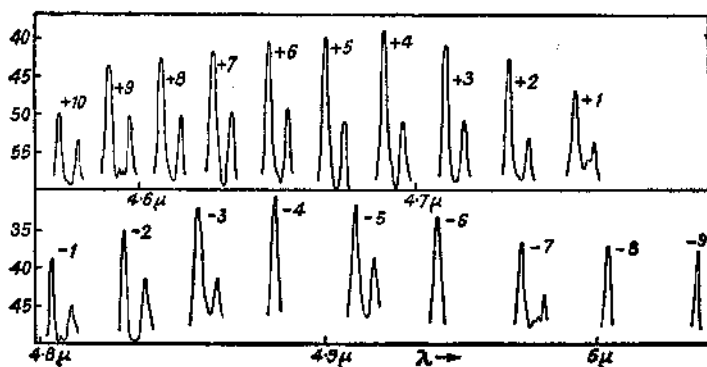


图 3.2 氯化氢的分子光谱

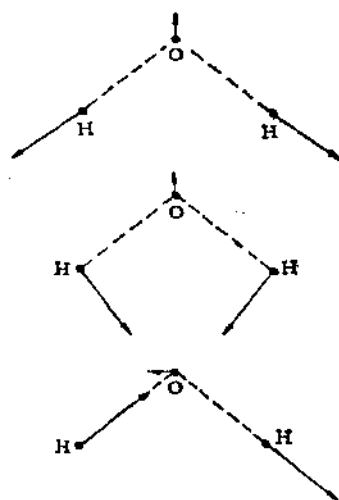


图 3.3 水分子的振动模型

水同位素分子的振动常数见表 3.6，共有三个基频和六个非谐性系数。

对于水分子的振动总能量 $E(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ ，由三个振动量子数 ν_1 ， ν_2 和 ν_3 决定。

表 3.6 水同位素分子的振动常数

分 子	D ₂ O	H ₂ O	HDO
ω_1	2763.80	3832.17	2824.32
ω_2	1203.39	1648.47	1440.21
ω_3	2888.78	3942.53	3889.84
χ_{11}	-22.58	-42.576	-43.36
χ_{12}	-9.18	-16.813	-11.77
χ_{13}	-26.15	-47.566	-82.88
χ_{22}	-7.58	-15.933	-8.60
χ_{23}	-87.15	-165.824	-13.14
χ_{33}	-10.61	-20.332	-29.08

$$E(v_1, v_2, v_3) = \sum_{i=1}^3 \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h c \omega_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{k \geq i}^3 \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right) h c \chi_{ik} \quad (3.32)$$

在图 3.3 中 v_1 , v_2 和 v_3 相应为

$$h c v_1 = E_{(1, 0, 0)} - E_{(0, 0, 0)} = \omega_1 + 2\chi_{11} + \frac{1}{2} \chi_{12} + \frac{1}{2} \chi_{13}$$

$$h c v_2 = E_{(0, 1, 0)} - E_{(0, 0, 0)} = \omega_2 + 2\chi_{22} + \frac{1}{2} \chi_{12} + \frac{1}{2} \chi_{23}$$

$$h c v_3 = E_{(0, 0, 1)} - E_{(0, 0, 0)} = \omega_3 + 2\chi_{33} + \frac{1}{2} \chi_{13} + \frac{1}{2} \chi_{23}$$

$E_{(0, 0, 0)}$ 为分子的零点振动能

$$E_{(0, 0, 0)} = \frac{1}{2} h c (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) + \frac{1}{4} h c (\chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33} + \chi_{12} + \chi_{13} + \chi_{23})$$

由之可求得 H₂O、D₂O 和 HDO 的零点能相应为 4634.32 cm⁻¹, 3388.67 cm⁻¹ 和 4032.23 cm⁻¹.

对多原子分子的零点能为

$$E_0 = \frac{1}{2} h c \sum_i \omega_i + \frac{1}{4} h c \sum_i \chi_i \quad (3.33)$$

表 3.7 列出另一些三原子同位素分子的基频和非谐性系数值。

表 3.7 三原子分子的 ω 和 x 值

分 子	$\omega_{ij}(\text{cm}^{-1})$	$-x_{ij}(\text{cm}^{-1})$	分 子	$\omega_{ij}(\text{cm}^{-1})$	$-x_{ij}(\text{cm}^{-1})$
T_2O	2296.63	15.71 4.27	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	1273.92	0.27 -5.29
	1017.89	8.21 56.79		661.94(2)	1.26 20.33
	2436.12	18.39 6.21		2359.81	12.12 10.67
H_2^{18}O	3815.5	43.66 19.89	$\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	2000.6	-52.0 4.2
	1647.8	19.36 154.03		729.3(2)	2.85 14.4
	3919.4	45.99 19.66		3451.5	55.48 19.53
D_2^{18}O	2744.2	22.58 10.44	$\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$	1996.63	-50.25 4.09
	1202.7	10.31 80.88		722.96(2)	2.80 14.09
	2861.7	24.52 10.47		2435.38	54.96 19.27
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	1351.20	0.3 -5.7	$\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$	1968.63	-50.36 4.13
	672.20(2)	1.3 21.9		728.22(2)	2.84 14.17
	2396.40	12.5 11.0		3450.86	55.46 19.50
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	1351.20	0.30 -5.54			
	653.12(2)	1.23 21.28			
	2328.40	11.80 10.38			

两种同位素分子混合物的光谱实际上是两种相同结构的光谱的叠加，位移的距离为振动频率的改变。图 3.4 为 C_2 分子光谱中 4715—4745 Å 的一段。可由煤气灯火焰中观测到。相当于两种分子 $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}^{12}\text{C}$ 的叠加。为 $0 \rightarrow 1$ 的振动跃迁，彼此相距 7.4 Å (33cm^{-1})。由之可求得 $\rho^2 = 1.0194$ ，且 ^{13}C 的原子量几乎准确地等于 13。1929 年 A. S. King 和 R. T. Birge 首先在这种光谱中发现了碳同位素 ^{13}C 。氮和氧的同位素也是用这种方法在 NO 和 O_2 的分子光谱中发现的。

多原子分子光谱情况复杂，很难计算。当同位素取代时，振动频率位移有一些规则。例如 Noether 规则指出，如果已知分子 CH_3X ， CH_3Y 和 CD_3Y 的某一振动频率，那末就可以用下式准确地求出 CD_3X 的相应振动频率

$$\nu_{\text{CD}_3\text{X}} = \nu_{\text{CH}_3\text{X}} \cdot \nu_{\text{CD}_3\text{Y}} / \nu_{\text{CH}_3\text{Y}} \quad (3.34)$$

此外还有 Teller-Redlich 规则，将在 40.5 中介绍。

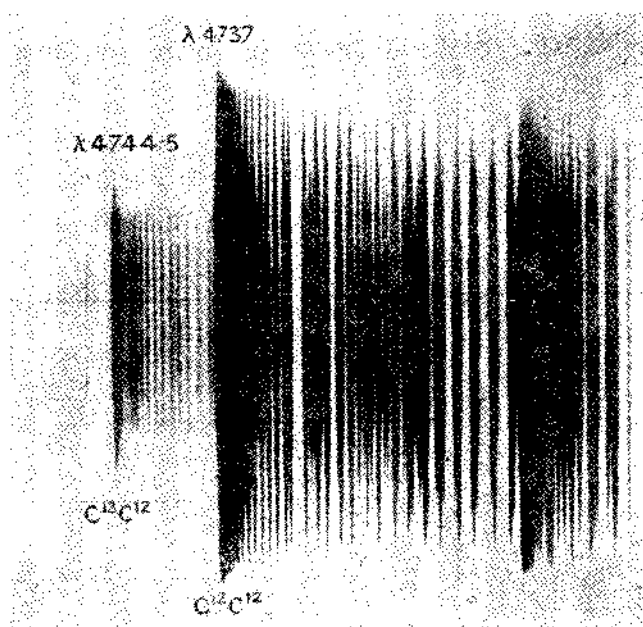


图 3.4 $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ 和 $^{12}\text{C}^{13}\text{C}$ 蒸气的分子光谱

3.2 正、仲氢和正、仲氘^[2,7]

3.2.1 核自旋

核子(即质子和中子)都有自旋角动量,同时产生磁矩。与电子相比较如下:

	自旋量子数	磁矩
电 子	1/2	-1.001145 玻尔磁子
质 子	1/2	2.79275 核磁子
中 子	1/2	-1.9135 核磁子

磁矩负号表示角动量的矢量方向与磁矩的矢量方向相反。

由于核子具有自旋角动量,组成的核也会有角动量。这主要用核的壳层模型来解释。与电子不同的是,同种的偶数核子在稳

定基态时,成对核子角动量抵消. 所以偶-偶核如 ^{12}C 及 ^{16}O 的核的角动量为 0. 而对于奇-奇核则核的角动量为质子和中子角动量的矢量和

$$I = J_n + J_p \quad (3.35)$$

表 3.8 列出了几个同位素核的壳层分布和观测得的核自旋量子数. 壳层模型中质子和中子的核子分布情况略有不同.

表 3.8 核子的壳层配布与核自旋

同位素	Z	N	壳 层 配 布	核自旋
^2H	1	1	$(1s_{1/2})'$ $(1s_{1/2})'$	1
^{13}C	6	7	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4$ $(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})'$	1/2
^{14}N	7	7	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})'$ $(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})'$	1
^{17}O	8	9	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2$ $(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2 (1d_{5/2})'$	5/2
^{27}Al	13	14	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2 (1d_{5/2})^3$ $(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2 (1d_{5/2})^6$	5/2
^{59}Co	27	32	(20 个质子) $(1f_{7/2})^7$ (28 个中子) $(2p_{3/2})^4$	7/2

质子:

$$(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^2(1d_{5/2})^6(2s_{1/2})^2(1d_{3/2})^4 \\ (1f_{7/2})^8(2p_{3/2})^4(1f_{5/2})^6(2p_{1/2})^2(1g_{9/2})^{10}(1g_{7/2})^8 \\ (2d_{5/2})^6(1h_{11/2})^{12}(2d_{3/2})^4(3s_{1/2})^2 \dots$$

中子:

$$(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^2(1d_{5/2})^6(2s_{1/2})^2(1d_{3/2})^4 \\ (1f_{7/2})^8(2p_{3/2})^4(1f_{5/2})^6(2p_{1/2})^2(1g_{9/2})^{10}(2d_{5/2})^6 \\ (1g_{7/2})^8(3s_{1/2})^2(2d_{3/2})^4(1h_{11/2})^{12} \dots$$

对于轻核 ^{19}F , ^{23}Ne , ^{23}Na 来说壳层模型与实测的值不一致, 说明能级有交错情况.

表 3.9 列出了一些同位素的核自旋及磁矩值。

表 3.9 核自旋

同位素	自 旋	磁 矩	同位素	自 旋	磁 矩
^1H	1/2	2.79277	^{33}S	3/2	0.64326
^2D	1	0.857406	^{35}Cl	3/2	0.82184
^3He	1/2	-2.12755	^{37}Cl	3/2	0.68411
^6Li	1	0.822010	^{39}K	3/2	0.39124
^7Li	3/2	3.25628	^{41}K	3/2	0.214873
^9Be	3/2	-1.17744	^{51}V	7/2	5.149
^{10}B	3	1.080063	^{55}Mn	5/2	3.444
^{11}B	3/2	2.68864	^{59}Co	7/2	4.583
^{12}C	1/2	0.702381	^{63}Cu	3/2	2.2261
^{14}N	1	0.40361	^{65}Cu	3/2	2.385
^{15}N	1/2	-0.2831	^{107}Ag	1/2	-0.1135
^{17}O	5/2	-1.89371	^{109}Ag	1/2	-0.1305
^{19}F	1/2	2.628383	^{127}I	5/2	2.808
^{23}Na	3/2	2.21749	^{133}Cs	7/2	2.578
^{25}Mg	5/2	-0.85512	^{197}Au	3/2	0.14486
^{27}Al	5/2	3.64140	^{207}Pb	1/2	0.5895
^{29}Si	1/2	-0.55526	^{209}Bi	9/2	4.080
^{31}P	1/2	1.13167	^{235}U	5/2	-0.35

3.2.2 正、仲分子

早就观测到氢的振转光谱的转动带在强度上有强弱、强弱的交替,为了解释这现象曾假定有两种不同的氢分子,一种只能有奇数的转动量子数,而另一种只能有偶数值。1927 年 D. M. Dennison 根据氢气的比热对温度的变化给出同样的假设。后来这些设想被 Heisenberg 和 Hund 从理论上用氢分子的核自旋的可能结合条件给以说明。

对于同核双原子分子,若核自旋不等于零,则生成的分子两个核的自旋取向可以是对称的也可以是反对称的。对于这两种分子中的一种,在量子统计中转动量子数只有奇数值, $J = 1, 3, 5, 7, \dots$, 而另一种其转动量子数只有偶数值, $J = 0, 2, 4, 6, \dots$ 。

对于反对称分子, J 的跃迁可以是 1, 即 $\Delta J = \pm 1$. 而对于对称分子 J 的跃迁只能是 2, 即 $\Delta J = \pm 2$. 若是进行 $\Delta J = \pm 1$ 的跃迁就需要改变分子中核自旋的取向 (由对称变为反对称或是由反对称变为对称), 这在辐射下是不能自动进行的.

如上所述, 由于 ^{16}O , ^{18}O , ^{12}C , ^{14}C , ^{32}S , ^{34}S , 和 ^{36}S 等原子的核自旋为 0, 所以对于 $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}_2$, $^{14}\text{C}_2$, $^{32}\text{S}_2$, $^{34}\text{S}_2$ 和 $^{36}\text{S}_2$ 分子只可能有一种分子形式. 对于 H_2 , D_2 , T_2 (T 的核自旋为 $1/2$) 以及 $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$, $^{17}\text{O}_2$, $^{31}\text{P}_2$, $^{19}\text{F}_2$, $^{35}\text{Cl}_2$, $^{37}\text{Cl}_2$... 则都有两种分子形式.

在光谱学中把那种统计权重大的分子形式叫做正 (*ortho*-) 分子, 而把统计权重小的分子形式叫做仲 (*para*-) 分子.

图 3.5 是氮的光谱, 可以清楚地看到明暗相间的谱线, 显示不同浓度的正仲组分存在.

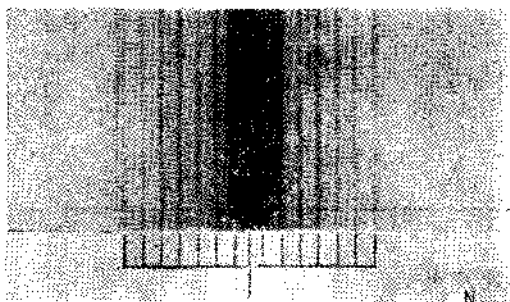


图 3.5 氮的光谱

对于氢, 核自旋取向对称的具有奇数 J 的分子, 其统计权重比核自旋取向反对称的具有偶数 J 的分子的统计权重大两倍. 所以前一种为正氢, 后一种为仲氢, 分子式写作 $o\text{-H}_2$ 和 $p\text{-H}_2$.

对于氮, $^{14}\text{N}_2$ 分子, 具有偶数 J 的是正分子, 具有奇数 J 的是仲分子, 其统计权重比为 2:1.

3.2.3 正、仲分子的极限浓度

同核双原子分子的整个波函数 ϕ 可以表示为五个波函数的乘积

$$\phi = \phi_e \cdot \phi_T \cdot \phi_v \cdot \phi_R \cdot \phi_N \quad (3.36)$$

式中

ϕ_e ——电子的状态函数

ϕ_T ——平动的状态函数

ϕ_v ——振动的状态函数

ϕ_R ——转动的状态函数

ϕ_N ——核自旋的状态函数

根据 Pauli 原理,如果原子核所含核子数为奇数,则对于交换原子核来说,同核双原子分子的 ϕ 必须是反对称的,即 $\phi_{12} = -\phi_{21}$; 如果原子核所含核子数为偶数,则 ϕ 必须是对称的,即 $\phi_{12} = \phi_{21}$ 。

对于双原子分子平动状态函数 ϕ_T 是质量中心坐标的函数,交换原子核后,质量中心不变,所以 ϕ_T 是对称的。

振动状态函数 ϕ_v 是核间距 r 的函数,交换原子核后, r 不变,所以 ϕ_v 也是对称的。

转动状态函数 ϕ_R 是方向角 θ 和 ϕ 的函数。原子电子云密度分布,对于 s, d 等状态(即 $J = 0, 2, \dots$) 质心为对称中心,而对于 p, f 等状态($J = 1, 3, \dots$) 质心是反对称的。所以偶数 J 的 ϕ_R 是对称的,而奇数 J 的 ϕ_R 是反对称的。

交换两个原子核,对于电子状态函数 ϕ_e 的影响取决于基态的对称性。基态为 Σ^+ 的分子, ϕ_e 是对称的,基态为 Σ^- 的分子, ϕ_e 是反对称的。

核自旋等于零的同核双原子分子的 ϕ_N 是对称的。此时核子数必为偶数,所以 ϕ 也是对称的。对于基态为 Σ^+ 的分子如 $^4\text{He}_2$ 、 $^{12}\text{C}_2$ 等, ϕ_e 是对称的,这时 ϕ_R 也必须是对称的,即只能有偶数 J 。对于基态为 Σ^- 的分子如 $^{16}\text{O}_2$ 、 $^{32}\text{S}_2$ 等, ϕ_e 是反对称的,所以 ϕ_R 也必须是反对称的,这是 J 只能取奇数。这情况可以在并合散射光谱的转动线中观察到,对于 $^{12}\text{C}_2$ 分子只有偶数 J 跃迁的谱线,而对于 $^{16}\text{O}_2$ 只有奇数 J 跃迁的谱线。

核自旋不等于零时,同核双原子分子的 ϕ_N 既可以是对称的,也可以是反对称的。我们定义 ϕ_N 为对称的分子为正组分; ϕ_N 为

反对称的分子为仲组分。这与上述根据统计权重下的定义是一致的。

对于 H_2 分子基态是 $1\Sigma_g^+$, 所以 ϕ_e 是对称的。由于 ^1H 核中只有一个质子, 所以总波函数 ϕ 是反对称的。这时有

$\phi =$	ϕ_a	ϕ_T	ϕ_V	ϕ_R	ϕ_N
反对称	对称	对称	对称	$\begin{cases} \text{反对称(奇数 } J) & \text{对称}(o\text{-H}_2) \\ \text{对称(偶数 } J) & \text{反对称}(p\text{-H}_2) \end{cases}$	

^1H 的核自旋 $i = 1/2$, 其分量 $M_i = \pm 1/2$ 。所以每一个 ^1H 的核自旋状态函数有两个, 即 $\phi_{1/2}$ 、 $\phi_{-1/2}$, 而 $^1\text{H}_2$ 的核自旋状态函数 ϕ_N 则有 $2 \times 2 = 4$ 个, 即

$$\begin{aligned} (\phi_N)_1 &= \phi_{1/2(1)}\phi_{1/2(2)} && \text{对称} \\ (\phi_N)_2 &= \phi_{-1/2(1)}\phi_{-1/2(2)} && \text{对称} \\ (\phi_N)_3 &= \phi_{1/2(1)}\phi_{-1/2(2)} + \phi_{-1/2(1)}\phi_{1/2(2)} && \text{对称} \\ (\phi_N)_4 &= \phi_{1/2(1)}\phi_{-1/2(2)} - \phi_{-1/2(1)}\phi_{1/2(2)} && \text{反对称} \end{aligned}$$

正氢分子的状态有三个, 仲氢只有一个。在高温时, 每个状态的几率是均等的, 所以氢分子正仲组分在高温时极限浓度比为 3:1。当温度趋于 0K, 此时分子应全部跃迁到最低能级 $J = 0$ 的状态, 这相当于反对称的情况, 即应全部转变为仲组分。

对于 D_2 分子的基态也是 $1\Sigma_g^+$, 所以 ϕ_e 是对称的。由于 D 核中有两个核子, 所以 ϕ 是对称的。这时有

$\phi =$	ϕ_a	ϕ_T	ϕ_V	ϕ_R	ϕ_N
对称	对称	对称	对称	$\begin{cases} \text{对称(偶数 } J) & \text{对称}(o\text{-D}_2) \\ \text{反对称(奇数 } J) & \text{反对称}(p\text{-D}_2) \end{cases}$	

D 的核自旋 $i = 1$, 其分量 $M_i = 0, \pm 1$ 。所以每个 D 核的自旋状态函数有 3 个, 即 ϕ_1 、 ϕ_0 和 ϕ_{-1} , 而 D_2 的 ϕ_N 则有 $3 \times 3 = 9$ 个, 即

$$\begin{aligned} (\phi_N)_1 &= \phi_{0(1)}\phi_{0(2)} && \text{对称} \\ (\phi_N)_2 &= \phi_{1(1)}\phi_{1(2)} && \text{对称} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\phi_N)_3 &= \phi_{-1(1)}\phi_{-1(2)} && \text{对称} \\
(\phi_N)_4 &= \phi_{1(1)}\phi_{0(2)} + \phi_{1(2)}\phi_{0(1)} && \text{对称} \\
(\phi_N)_5 &= \phi_{1(1)}\phi_{0(2)} - \phi_{1(2)}\phi_{0(1)} && \text{反对称} \\
(\phi_N)_6 &= \phi_{-1(1)}\phi_{0(2)} + \phi_{-1(2)}\phi_{0(1)} && \text{对称} \\
(\phi_N)_7 &= \phi_{-1(1)}\phi_{0(2)} - \phi_{-1(2)}\phi_{0(1)} && \text{反对称} \\
(\phi_N)_8 &= \phi_{1(1)}\phi_{-1(2)} + \phi_{1(2)}\phi_{-1(1)} && \text{对称} \\
(\phi_N)_9 &= \phi_{1(1)}\phi_{-1(2)} - \phi_{1(2)}\phi_{-1(1)} && \text{反对称}
\end{aligned}$$

正氖分子的状态有六个,仲氖有三个.和氢相反,正氖有偶数 J 的跃迁,仲氖有奇数 J 的跃迁.在高温时, D_2 分子中正仲组分的极限浓度比为 $6:3 = 2:1$. 在趋于 $0K$ 时应该全部转为 o - D_2 .

表 3.10 列出 H_2 、 D_2 和 T_2 在 $0K$ 和 ∞K 时正仲组分的极限浓度.

表 3.10 H_2 、 D_2 和 T_2 正仲组分的极限浓度

温度(K)	$H_2(\%)$		$D_2(\%)$		$T_2(\%)$	
	o - H_2	p - H_2	o - D_2	p - D_2	o - T_2	p - T_2
0	0	100	100	0	0	100
∞	75	25	66.667	33.333	75	25

我们通常接触到的氢都是正仲两种分子的混合物, o - H_2 和 p - H_2 3:1 的混合物是高温时的极限平衡浓度, 这种混合物名叫正常氢 (normal hydrogen), 符号 n - H_2 . 同样, o - D_2 和 p - D_2 的 2:1 混合物名叫正常氖 (normal deuterium) 符号是 n - D_2 .

3.2.4 正、仲氢和氖的平衡组成

在不同温度下, 正组分和仲组分的平衡浓度是不同的. 对于氢的几种同位素分子, 正仲组分的平衡浓度随温度变化的曲线如图 3.6 所示.

由图 3.6 可见, H_2 分子在 $200K$ 以上, D_2 分子在 $100K$ 以上, T_2 分子在 $80K$ 以上, 趋于极限浓度. H_2 在 $20K$ 以下, T_2 在 $5K$ 以下完全转为仲分子, D_2 在 $7K$ 以下完全转为正分子.

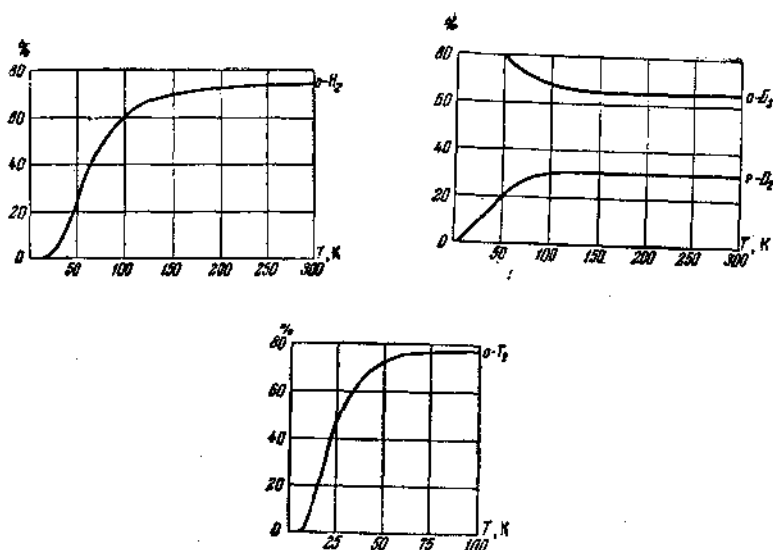


图 3.6 氢同位素分子的仲分子含量对温度的关系图

在低温时正-仲转化反应



的平衡常数 K_p

$$K_p = \frac{p_{p\text{-H}_2}}{p_{o\text{-H}_2}} = \frac{\left(\frac{Q}{N_A}\right)_{p\text{-H}_2}}{\left(\frac{Q}{N_A}\right)_{o\text{-H}_2}} \quad (3.38)$$

Q 为标准配分函数, N_A 为 Avogadro 常数. Q 可以表为各能态配分函数的积

$$Q = Q_T \cdot Q_V \cdot Q_e \cdot Q_R \cdot Q_N \quad (3.39)$$

对于正、仲分子来说, 平动配分函数 Q_T 、振动配分函数 Q_V 和电子运动配分函数 Q_e 并无不同, 所以(3.38)式可以化为

$$K_p = \frac{(Q_R \cdot Q_N)_{p\text{-H}_2}}{(Q_R \cdot Q_N)_{o\text{-H}_2}} \quad (3.40)$$

转动配分函数 Q_R

$$Q_R = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-E_R/kT} \quad (3.41)$$

由 (3.13)

$$E_R = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

已知 $o\text{-H}_2$, 对应于 J 为奇数, 所以

$$(Q_R)_{o\text{-H}_2} = \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)\frac{B}{kT}} \quad (3.42)$$

$p\text{-H}_2$, 对应于 J 为偶数, 所以

$$(Q_R)_{p\text{-H}_2} = \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)\frac{B}{kT}} \quad (3.43)$$

已知对于核自旋为 i 的原子, 核的状态数 $q_N = (2i+1)$ 。例如, H 的核自旋 $i_H = \frac{1}{2}$, 则有 $(2 \times \frac{1}{2} + 1) = 2$ 个核状态数, 即 $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$; D 的核自旋 $i_D = 1$, 则有 $(2 \times 1 + 1) = 3$ 个核状态数, 即 $+1, 0, -1$ 。对于分子的核自旋, 其统计权重 g_N 等于各原子的核状态数的积, $g_N = \prod q_N$ 。对于同核双原子分子如 H_2 、 D_2 , $g_N = q_N^2$, 即核自旋状态函数 ϕ_N 应有 q_N^2 个, 其中对称的状态函数共有 $\frac{1}{2} q_N(q_N + 1)$ 个, 反对称的共有 $\frac{1}{2} q_N(q_N - 1)$ 个, 所以全部核自旋状态函数共有

$$\frac{1}{2} q_N(q_N + 1) + \frac{1}{2} q_N(q_N - 1) = q_N^2 = g_N$$

对于 $o\text{-H}_2$ 和 $p\text{-H}_2$ 分别有

$$(Q_N)_{o\text{-H}_2} = \frac{1}{2} q_N(q_N + 1) = (2i+1)(i+1) = 3$$

$$(Q_N)_{p\text{-H}_2} = \frac{1}{2} q_N(q_N - 1) = (2i+1)i = 1$$

代入 (3.40) 式后得到

$$K_p = \frac{p_{\text{F-H}_2}}{p_{\text{O-H}_2}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)B/kT}}{\sum_{J=1, 3, 5}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)B/kT}}$$

$$= \frac{1}{3} \cdot \frac{1 + 5e^{-6B/kT} + 9e^{-20B/kT} + 13e^{-42B/kT} + \dots}{3e^{-2B/kT} + 7e^{-12B/kT} + 11e^{-30B/kT} + \dots} \quad (3.44)$$

由式 (3.44) 可以计算不同温度下的 K_p 及正仲组分的平衡浓度(如表 3.11)。

表 3.11 不同温度下 H_2 的平衡组成

$T(\text{K})$	K_p	$p\text{-H}_2(\%)$	$T(\text{K})$	K_p	$p\text{-H}_2(\%)$
0	∞	100	90	0.7467	42.75
20	544.8	99.82	100	0.6262	38.51
25	99.57	99.01	120	0.4896	32.87
30	32.11	96.98	150	0.3594	28.54
40	7.780	88.61	190	0.3556	26.23
50	3.327	76.89	210	0.3463	25.72
60	1.889	65.39	250	0.3377	25.24
70	1.264	55.83	273	0.3357	25.13
80	0.938	48.39	∞	0.3333	25.00

同样,可以求出 D_2 的正-仲组分的平衡比值。



$$K_p = \frac{p_{\text{p-D}_2}}{p_{\text{o-D}_2}} = \frac{(Q_R \cdot Q_N)_{\text{p-D}_2}}{(Q_R \cdot Q_N)_{\text{o-D}_2}} \quad (3.46)$$

D 的核自旋 $i = 1$, 所以

$$(Q_N)_{\text{o-D}_2} = (2i+1)(i+1) = 6$$

$$(Q_N)_{\text{p-D}_2} = (2i+1)i = 3$$

已知 o-D_2 采取偶数 J 值 p-D_2 采取奇数 J 值

$$(Q_R)_{\text{o-D}_2} = \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)B/kT}$$

$$(Q_R)_{p-D_2} = \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)B/kT}$$

所以

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{p-D_2}}{p_{o-D_2}} = \frac{3}{6} \cdot \frac{\sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)B/kT}}{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)B/kT}} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{3e^{-2B/kT} + 7e^{-12B/kT} + 11e^{-30B/kT} + \dots}{1 + 5e^{-6B/kT} + 9e^{-20B/kT} + 13e^{-42B/kT} + \dots} \end{aligned} \quad (3.47)$$

表 3.12 列出 H_2 、 D_2 和 T_2 的正仲平衡数据。

在高温时, $Q_{RP}/Q_{RO} \rightarrow 1$, 此时达到极限浓度

$$K_{p\infty} = \frac{p_p}{p_o} = \frac{(2i+1)i}{(2i+1)(i+1)} = \frac{i}{i+1} \quad (3.48)$$

这对任何同核双原子分子都是正确的。

应指出, 将正常氢冷却到低温后, 由正氢自动转化到仲氢的速度极为缓慢。例如在液氢温度, 200 大气压下, 达到平衡需要 5 天。在液氢中 $o-H_2$ 的含量(x)与转化时间(τ)的关系可以表为

$$x = \frac{1}{c\tau + 1/x_0}$$

式中 x_0 为 $o-H_2$ 起始含量, $c = (12.65 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$ 。

催化剂可以大为加速正仲氢的转化。例如在液氢温度下用活性炭吸附氢, 再脱附的氢就达到正仲平衡。除了活性碳以外, 还可以用镍、钨以及顺磁性氧化物如 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等作催化剂。

在低温下经催化剂作用达到平衡的正、仲组分混合物, 离开催化剂升温仍可以长期保持低温时的平衡组成, 只是在加热到 700—800°C 才还原成正常氢。所以, 可以得到纯的 $p-H_2$, 纯的 $o-D_2$ 。氟的情况不同, 在其本身衰变能的作用下会加速其正-仲转化。

近年来, 应用色相色谱法, 可以分离出纯的 $o-H_2$ 和 $p-D_2$ 。

表 3.12 氖、氦和氩的正-仲平衡

温度 T(K)	$p\text{-H}_2 \rightleftharpoons o\text{-H}_2$ $K = \frac{p_{o\text{-H}_2}}{p_{p\text{-H}_2}} = \frac{x}{1-x}$ $x \rightarrow o\text{-H}_2$ 分数		$o\text{-D}_2 \rightleftharpoons p\text{-D}_2$ $K = \frac{p_{p\text{-D}_2}}{p_{o\text{-D}_2}} = \frac{x}{1-x}$ $x \rightarrow p\text{-D}_2$ 分数		$p\text{-T}_2 \rightleftharpoons o\text{-T}_2$ $K = \frac{p_{o\text{-T}_2}}{p_{p\text{-T}_2}} = \frac{x}{1-x}$ $x \rightarrow o\text{-T}_2$ 分数	
	x	K	x	K	x	K
300	0.74928	2.9885	0.33333	0.50000	0.75000	3.0000
250	0.74734	2.9581	0.33331	0.49996	0.75000	3.0000
200	0.74026	2.8501	0.33327	0.49986	0.75000	3.0000
150	0.71397	2.4962	0.33246	0.49803	0.74992	2.9987
120	0.67041	2.0340	0.32916	0.49067	—	—
100	0.61380	1.5894	0.32164	0.47414	0.74925	2.9881
90	0.57118	1.3320	0.31395	0.45762	—	—
80	0.51463	1.0603	0.30141	0.43145	—	—
75	0.47908	0.9197	—	—	0.74426	2.9157
70	0.44009	0.7860	0.28162	0.39201	—	—
60	0.34431	0.5251	0.25131	0.33567	0.73263	2.7402
50	0.22946	0.29785	0.20718	0.26132	0.71211	2.4736
40	0.11273	0.12705	0.14784	0.17349	0.66695	2.0026
30	0.02979	0.0307	0.07864	0.08535	0.56507	1.2992
20	0.00179	0.0018	0.01998	0.02039	0.33547	0.5048
10	0.00000	0.0000	0.00277	0.00278	0.02758	0.0284
0	0.00000	0.0000	0.00000	0.00000	0.00000	0.0000

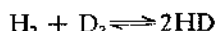
3.3 同位素化合物的物理性质^[3-6,8,9]

在本节内重点介绍氢、氖、重水(包括重氧水)以及氦同位素的物理性质及某些物理化学性质。有关热力学同位素效应及动力学同位素效应将在 40.5 和 40.6 中专门讨论。

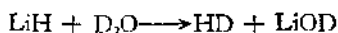
由于分离同位素的需要,对于其他元素的同位素化合物性质也有一些研究,其中研究得最多的是蒸气压的差别。这些内容也将在热力学同位素效应、动力学同位素效应以及同位素分离等几章中介绍。

3.3.1 氢和氘的物理性质

H_2 和 D_2 (T_2) 由于质量相对差别极大, 表现在物理性质上的差异也最为显著。此外, 还存在有半重氢分子 HD (氢化氘或氘化氢)。虽然在三种氢同位素分子之间存在着交换平衡



但这平衡只是在高温情况下或在催化剂作用下才能建立。HD 分子可以独立存在。纯的 HD 可以用氢化锂与纯重水反应制备:



H_2 、HD 和 D_2 分子的键长都是 $0.7414 \text{ \AA}$, 键的力常数也相同, 都是 $5.73 \times 10^{-5} \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。而由于原子质量不同, 转动惯量分别为 4.67 、 6.19 和 $9.25 \times 10^{-41} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ 。由于几种同位素分子的核电荷和核外电子情况没有差异, 因此 H_2 、HD 和 D_2 的势能函数和总离解能 D 是相同的 (如图 3.7)。

但是, 分子的离解能 D_0 是由零点能 E_0 起算的, 所以有

$$D = D_0 + E_0, \quad D_0 = D - E_0 \quad (3.49)$$

由于

$$D_{\text{H}_2} = D_{\text{HD}} = D_{\text{D}_2}$$

而

$$E_{0\text{H}_2} > E_{0\text{HD}} > E_{0\text{D}_2}$$

所以

$$D_{0\text{H}_2} < D_{0\text{HD}} < D_{0\text{D}_2}$$

即氘分子的零点能比氢分子的

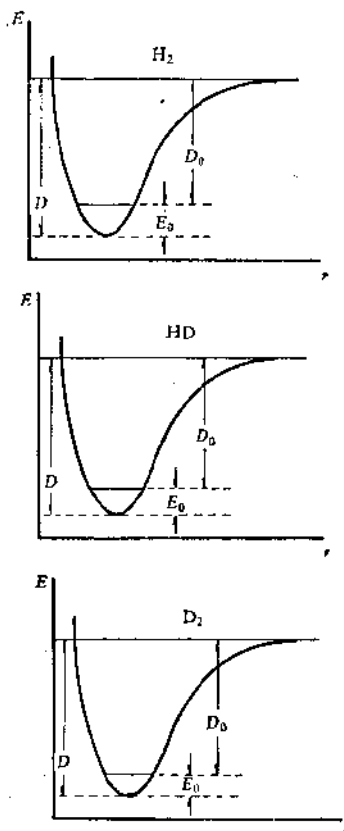


图 3.7 H_2 、HD 和 D_2 的势能曲线

小,而离解能比氢分子的大。

表 3.13 列出了一些氢同位素分子及离子的零点能及离解能的数据。

表 3.13 零点能和解离能

分子	$E_0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$D_0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$D_{198}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H_2	25.96	432.316		436.3
HD	22.52	435.750		439.6
D_2	18.46	439.861		443.8
HT	21.31	437.018		440.9
DT	16.79	441.456		445.5
T_2	15.16	443.215		447.2
H_2^+	13.57	255.416		259.6
HD^+	11.72	<i>p</i> - H_2	432.241	436.227
D_2^+	9.59	<i>o</i> - H_2	430.822	436.152
HT^+	11.05	<i>n</i> - H_2	431.178	436.168
DT^+	8.75	HD	435.695	439.581
T_2^+	7.83	<i>o</i> - D_2	439.815	443.642
		<i>p</i> - D_2	439.099	443.642
		<i>n</i> - D_2	439.576	443.642

对于处于不同聚集态的氢同位素分子,许多物理化学性质直接和 van der Waals 力有关。由于氢分子为非极性双原子分子,偶极矩为零,极化率也很小,所以静电力和诱导力均趋于零。唯一起作用的是分子间的色散力。在相同外界条件下,色散力直接与分子的电离能有关,而 D_2 和 H_2 在零点能和电离能上都有较大差别,表现为 D_2 比 H_2 的 van der Waals 引力要大。结果是在物理性质上有显明的规律性。相变温度、相变潜热,粘度和表面张力等都是 $\text{D}_2 > \text{HD} > \text{H}_2$,而蒸气压以及 mole 体积等则是 $\text{D}_2 < \text{HD} < \text{H}_2$ (表 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18)。

液氢精馏为现代分离氘的有效方法之一。但在低温精馏时首先浓集的是 HD ,必须经催化剂转化为 D_2 、 HD 、 H_2 的平衡混合物后才能继续精馏浓集。但在氢同位素分子平衡的同时还有正仲转化发生。

表 3.14 氢同位素分子的相变点

分 子	三 相 点		沸 点	临 界 点		
	$T(K)$	$P(atm)$		$T_c(K)$	$P_c(kg \cdot cm^{-2})$	$V_c(cm^3 \cdot mol^{-1})$
$n-H_2$	13.95 ₇	0.071	20.390	33.24	12.797	66.95
$e-H_2^{(1)}$ 20.4K (0.21%o- H_2)	14.05	0.072	20.4	32.9 ₄	12.770	65.5
HD	16.60	0.12 ₇	22.13	35.908	14.6 ₄	62.8
$n-D_2$	18.72	0.169	23.57	38.35	16.4 ₃	60.3
$e-D_2^{(1)}$ 20.4K (97.8%o- D_2)	18.69	0.169	23.53	38.26 ₂	16.2 ₃	60.3
HT	18.5	0.164	23.6	38.3	16.4	60.3
DT	19.7	0.188	24.3	39.5	17.3	58.5
T_2	20.62	0.213	24.9	40.6	18.1	57.1

1) $e-H_2$ 和 $e-D_2$ 是在指定温度下达到正、仲平衡组成的混合物。

表 3.15 氢同位素的相变热

性 质	单 位	$n\text{-H}_2$	HD	$n\text{-D}_2$	T_2
三相点	K	13.95 ₇	16.60 ₄	18.72 ₃	20.62
三相点压力	mmHg	54.0	92.8	128.5	162.0
三相点熔解热	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	117.2	159.5	196.8	—
三相点蒸发热	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	904	—	1290	1394
三相点升华热	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	1029.1	—	1524	1645
0K 时升华热	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	767.9	955	1147.2	—
三相点体积(固相)	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	23.25	21.84	20.48	—
三相点体积(液相)	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	26.108	24.487	23.162	—
沸点	K	20.390	22.13 ₃	23.57 ₃	25.04
沸点蒸发热	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	871	1076	1227	—
三相点比热(固)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	5.74	10.13	11.89	—
三相点比热(液)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	13.86	18.42	20.10	—

表 3.16 液态 H_2 和 D_2 的表面张力和粘度

$T(\text{K})$	表面张力($\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$)		粘度(μP)	
	H_2	D_2	H_2	D_2
14.5	3.22	—	254	—
15.0	3.13	—	234	—
15.5	3.04	—	221	—
16.0	2.95	—	209	—
16.5	2.86	—	198	—
17.0	2.77	—	188	—
17.5	2.68	—	179	—
18.0	2.59	—	170	—
18.5	2.50	4.07	162	—
19.0	2.41	3.98	155	488
19.5	2.32	3.89	148	450
20.0	2.23	3.80	142	420
20.5	2.14	3.71	136	395
21.0	2.05	3.62	131	374
21.5	1.96	3.53	—	356
22.0	1.87	3.44	—	340
22.5	1.78	3.35	—	324
23.0	1.69	3.26	—	310
23.5	—	3.17	—	297
24.0	—	3.08	—	284
24.5	—	—	—	272

表 3.17 氫同位素的蒸气压

T(K)	蒸 汽 压					P (mmHg)	σ -D ₂ (20.4K)	n-T ₂
	p-H ₂	n-H ₂	o-H ₂	HD	n-D ₂			
10	1.93	1.73	—	0.28	0.05	0.05	—	—
11	—	5.1	—	0.99	0.20	—	—	—
12	—	12.7	—	2.94	0.73	0.75	0.14	0.14
13	30.2(固)	27.9	—	7.46	2.14	—	—	0.51
13.81,	52.8(三相)	49.1(固)	—	—	—	—	—	—
13.95,	57.4(液)	54.0(三相)	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	16.8	5.44	5.57	1.55	—
14.05	60.5	57.0(液)	55.1(三相)	—	—	—	—	—
15	100.4	95.0	92.2(液)	34.4	12.3	—	4.08	—
16	—	—	—	65.2(固)	25.4	26.0	9.49	—
16.60	—	—	—	92.8(三相)	—	—	—	—
17	—	—	—	112.5(液)	48.6	—	20.0	—
18	360.6	345.9	337.8	176.4	87.2	88.7(固)	38.8	—
18.69	—	—	—	—	126.3(固)	128.5(三相)	—	—

T(K)	蒸 气 压 P (mmHg)					
	p -H ₂	n -H ₂	o -H ₂	HD	n -D ₂	e -D ₂ (20.4K)
18.73	—	—	—	—	128.5(三相)	130.3(液)
19	—	490.8	—	264.7	145.1(液)	147.2
20	700.3	675.7	662.6	382.8	219.9	223.1
20.27 ₅	760(沸)	733.9	720.0	—	—	—
20.39 ₀	786.8	760(沸)	747.7	—	—	—
20.45 ₄	801.7	774.4	760(沸)	—	—	—
20.62	—	—	—	—	—	—
21	—	906.4	—	534.9	322.2	326.9
22	—	1189.0	—	730.5	458.5	465.1
22.13	—	—	—	760.0(沸)	—	—
23	—	1529.0	—	969.0	636.2	645.3
23.53	—	—	—	—	749.3	760.0(沸)
23.57	—	—	—	—	760.0(沸)	—
24	—	—	—	1262.3	—	—

表 3.18 液态时 H_2 、 HD 、 D_2 的 mole 体积

$T(K)$	在饱和压力下的体积 ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)			
	$n-H_2$	$p-H_2$	$n-D_2$	HD
13.813	—	20.176	—	—
13.96	26.108	—	—	—
14	26.119	26.227	—	—
15	26.407	26.518	—	—
16	26.721	26.836	—	—
16.604	—	—	—	24.609
17	27.061	27.179	—	24.709
18	27.426	27.549	—	24.995
18.723	—	—	23.162	—
19	27.816	27.945	23.237	25.288
20	28.232	28.368	23.525	25.610
20.39	28.401	—	—	—
22	29.233	—	—	26.346
24	30.451	—	—	27.200
26	31.995	—	—	28.242
28	34.059	—	—	29.540
30	37.138	—	—	31.218
32	43.211	—	—	33.577
33.24	66.95	—	—	—

在 0K, $p-H_2$ ($J=0$) 的转动能量为 0, 而 $\sigma-H_2$ ($J=1$) 的转动能量为 $1411.66 J \cdot mol^{-1}$, 由 $\sigma-H_2$ 转化为 $p-H_2$ 时相当转动能级跃迁一个能级 ($J=1 \rightarrow 0$), 即应放出转化热 $1411.66 J \cdot mol^{-1}$. $n-H_2$ 在 0K 转化为 $p-H_2$ 时, 因 $n-H_2$ 中有 $\frac{3}{4}$ 的 $\sigma-H_2$, 所以转化热为 $1411.66 \times \frac{3}{4} = 1058.76 J \cdot mol^{-1}$. 表 3.19 列出了氢同位素分子从正常组成正仲转化到某温度下平衡组成时放出的热量.

我们看到, 在 20.4K 时液 $n-H_2$ 转化为 $e-H_2$ 时转化热为 $1055 J \cdot mol^{-1}$, 而在此温度下氢的蒸发热为 $904 J \cdot mol^{-1}$, 即放出的转化热可将全部液氢蒸发. 由于正仲分子的能态不同也使蒸气压、蒸发热的值有所差异. 例如, 在 20.39K 时, $p_{p-H_2} = 787 mmHg$,

而 $p_{o-H_2} = 751 \text{ mmHg}$ 。同时 $p-H_2$ 的蒸发热也比 $n-H_2$ 的蒸发热小 0.65 %

表 3.19 正、仲转化热与温度之关系

$T(K)$	正-仲转化热 ($J \cdot mol^{-1}$)			$T(K)$	正-仲转化热 ($J \cdot mol^{-1}$)		
	H_2	D_2	T_2		H_2	D_2	T_2
0	1058.76	237.56	357.85	125	75.28	—	0.00
15	1058.59	—	279.42	150	30.40	0.04	0.00
20	1055.95	223.07	195.94	175	11.43	0.00	0.00
25	1044.56	203.90	129.58	200	4.14	0.00	0.00
50	730.85	83.23	11.51	250	0.46	0.00	0.00
100	177.45	2.60	0.04	273.2	0.29	0.00	0.00

不同的氢同位素分子及其正、仲异构分子的比热也有极大差别。统计力学计算的理论与实验值是相符的。图 3.8 表明了比热随温度变化的曲线。

表 3.20 是一些金属氢化物和氘化物的离解压和生成热。

一些其他氘化合物的熔点和沸点列于表 3.21。

表 3.20 金属氢化物和氘化物的离解压和生成热

物 质	$t(^{\circ}C)$	离解压 (mmHg)	生成热 ($kJ \cdot mol^{-1}$)
NaH	360	88.1	60.46
NaD		189.3	66.15
KH	360	76.5	59.24
KD		164.9	60.50
RbH	320	33.8	
RbD		61.8	
CsH	320	36.0	
CsD		80.4	
UH ₃	357	134	129.8
UD ₃		185	129.8
PuH ₃	800	251.2	156.6
PuD ₃		297.0	148.6

表 3.21 氟化物的熔点和沸点

名 称	熔 点 (K)			沸 点 (K)		
	D	H	δ	D	H	δ
XF				291.8	293.1	-1.3
XCl	158.2	162.2	-4.0	191.6	188.1	+3.5
XBr	185.7	186.2	-0.5	206.3	206.3	± 0
XI	221.5	222.3	-0.8	237.0	237.5	-0.5
X ₂ O	277.0	273.2	+3.8	374.6	373.2	+1.4
X ₂ S	187.1	187.6	-0.5			
X ₂ Se	206.2	207.4	-1.2			
X ₂ N	199.6	195.3	+1.3	242.1	239.8	+2.3
CX ₄	89.2	90.6	-1.4			
C ₄ X ₆	279.8	278.7	+1.1	352.4	353.3	-0.9
C ₁₀ X ₈	350.7	353.4	-2.7			
n -C ₈ H ₁₇ X	251.7	252.7	-1.0	311.2	311.0	+0.2
CX ₃ · CXO	151.5	149.7	+1.8	293.7	293.4	+0.3
(CX ₃ · CXO) ₂	286.9	283.7	+3.2	397.2	397.2	± 0
CH ₃ COOX	288.6	289.8	-1.2			
CX ₃ COOH	290.4	289.8	+0.6			
CX ₃ COOX	289.0	289.8	-0.8			
C ₂ X ₃ COOH	394.1	394.9	-0.8			
C ₂ H ₄ (COOX) ₂	452.7	456.2	-3.5			
C ₂ X ₄ (COOH) ₂	454.8	456.2	-1.4			
C ₂ X ₄ (COOX) ₂	451.7	456.2	-4.5			
C ₂ X ₄ (COOCH ₃) ₂	290.2	291.4	-1.2	468.5	469.2	-0.7
C ₂ X ₄ · C ₂ O ₃	392.7	392.7	± 0			
CH ₃ · NX ₂	184.0	180.1	+3.9	268.0	267.0	+1.0
C ₂ H ₅ · NX ₂	194.7	192.6	+2.1	290.6	289.8	+0.8
(CH ₃) ₂ NX	180.1			280.1	280.4	-0.3
X · GN	261.2	259.2	+2	299.1	298.5	+0.6

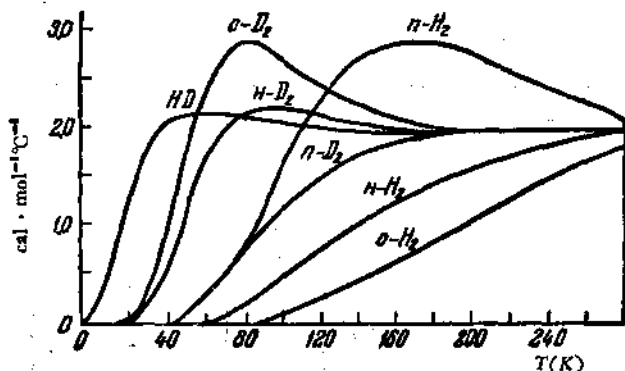


图 3.8 H_2 , D_2 和 HD 的比热

3.3.2 重水的物理性质

如在 3.1.1 节指出的, 天然水可以有九种同位素分子, 若考虑氟在内可以组成 18 种同位素水分子。我们通常所说的重水是 D_2O , 即由 100% 的 D 和天然水的氧所组成。除此以外, 还有轻水 1H_2O , 即由 100% 的 1H 和天然水的氧所组成。氧-18 水 $H_2^{18}O$ 是由 100% 的 ^{18}O 和天然水的氢所组成。 $D_2^{18}O$ 则是由 100% 的 D 和 100% 的 ^{18}O 所组成的水。在这里未注明质量数的元素表示为天然的同位素组成, 例如 H_2O 即为具有天然氢和氧的同位素组成的普通水, 并不是 $^1H_2^{16}O$ 。

在研究和比较重水性质时, 理论上应与轻水 1H_2O 相比较, 但纯轻水很难制备, 并且在性质上与普通水相差甚微, 而普通水的各种物理性质已研究得非常详细, 所以经常还是与普通水进行比较。

表 3.22 列举了氢同位素水的若干物理性质。

三种重水分子的结构尺寸如表 3.23 所示。

表中 e 表示为平衡状态。 x 轴穿过分子质心并垂直于分子平面, z 轴是键角的平分线, y 轴同时垂直于 x 轴和 z 轴。对于 HDO 分子, z 轴和 y 轴绕 x 轴转了 21.09° 。

各种同位素水分子振动基频已在表 3.6 中介绍。

表 3.22 重同位素水的若干物理性质

性 质	单 位	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
分子量	¹² C 标度	18.014924	20.027478	22.031372
熔点	°C	0.00	3.81	—
三相点温度	°C	0.010	3.82	4.49
三相点压力	mmHg	4.58	5.02	4.92
最大密度的温度	°C	3.984	11.185	13.403
最大密度	g · cm ⁻³	0.999973	1.10585	1.21501
沸点	°C	100.00	101.42	101.51
25°C 密度	g · cm ⁻³	0.99701	1.1044	1.2138
溶解热(熔点时)	kJ · mol ⁻¹	6.012	6.343	—
蒸发热(沸点时)	kJ · mol ⁻¹	40.691	41.562	—
升华热	kJ · mol ⁻¹	50.953	52.879	—
热膨胀系数				
固体(熔点时)	°C ⁻¹	1.39 × 10 ⁻⁴	1.39 × 10 ⁻⁴	—
液体(熔点时)	°C ⁻¹	-5.9 × 10 ⁻⁵	-3.2 × 10 ⁻⁵	—
液体(25°C)	°C ⁻¹	26.2 × 10 ⁻⁵	21.8 × 10 ⁻⁵	—
介电常数(25°C)	debye	78.39	78.06	—
表面张力(24°C)	dyne · cm ⁻¹	71.97	71.93	—
粘度(25°C)	cp	0.8903	1.107	—
电离常数(25°C)		1.27 × 10 ⁻¹⁴	1.95 × 10 ⁻¹⁵	~6 × 10 ⁻¹⁶
折射率 n _D ²⁰		1.333207	1.328300	—
磁化率	mol ⁻¹	-12.97 × 10 ⁻⁶	-12.95 × 10 ⁻⁶	—
声速(20°C)	m · sec ⁻¹	1352	1447	—

表 3.23 重水分子的结构尺寸

分 子		D ₂ ¹⁶ O	² H ₂ ¹⁶ O	¹ HD ¹⁶ O
转动惯量 (10 ⁻⁴⁰ g · cm ²)	I _a ²	5.6698	2.9376	4.2715
	I _b ²	3.8340	1.9187	3.0654
	I _c ²	1.8384	1.0220	1.2092
键长 (Å)	r _e	0.9575	0.95718	0.9571
键角 (°)	2α _e	104.474	104.523	104.529

由于水分子是极性分子,分子间作用力要比氢分子复杂得多, van der Waals 力中静电力起主要作用, 还有强的氢键作用力, 这就使重水和普通水在各种性质上的差异比氢和氘要复杂得多。

1. 密度

在温度 t 时的密度定义*为

$$d^t = \frac{m}{v} \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (3.50)$$

除此以外,还经常用无因次的相对密度 d^t_r (旧名比重),即被测物体质量 m 与同温同体积的普通水的质量 m_0 之比。

$$d^t_r = \frac{m}{m_0} = \frac{m/v}{m_0/v} = \frac{d^t}{d^t_{(\text{H}_2\text{O})}} \quad (3.51)$$

在重水的研究工作中,有时还采用无氘水 ($^1\text{H}_2\text{O}$) 作为比较基准,这时相对密度用 S^t_r 表示:

$$S^t_r = \frac{d^t}{d^t_{(^1\text{H}_2\text{O})}} \quad (3.52)$$

$$d^t_{(^1\text{H}_2\text{O})} = d^t_{(\text{H}_2\text{O})} - 0.0000160$$

重水密度的测定从三十年代就已开始。最早的一批数据是:

Lewis 和 Luten	1933	$d^t_R = 1.1056$
Taylor 和 Selwood	1934	1.10790
Timmermans 等	1936	1.10791
Tronstad 和 Brun	1938	1.10765
Johnston	1939	1.10754

当时普遍采用 Tronstad 的数据。

四十年代以来开始注意到氧同位素组成变化,并且应用各种方法测定重水浓度,改进了比重计的测定技术。测定结果是:

Kirshenbaum 等	1945	$d^t_{25} = 1.10775$
Voskuyl 和 Barath	1945	1.10774 ₄

* 在老的文献中有以 ml 为体积单位计算密度,在此时密度表为

$$d^t_4 = \frac{m}{v} \quad (\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$$

由于

$$1\text{cm}^3 = 0.999973\text{ml}$$

所以

$$d^t = 0.999973d^t_4$$

由于国际上已决定取消升和毫升量度单位,而密度定义也就统一为 d^t 。由于文献中 d^t_4 沿用已久,而与 d^t 的差别在重水的密度与浓度的研究工作中不容忽略,所以在应用较老的有关数据时仍应十分注意。

Шатенштейн	1950	1.10770
Владимирский	1951	1.10770
	1952	1.10772
	1953	1.10774
Isberg (校正 Tronstad)	1954	1.10774
Steckel 和 Szapiro	1963	1.10771

1967 年 Kell 综合分析各家测定结果, 总结具有空气氧同位素组成的重水密度值为:

$$d_{(\text{D}_2\text{O})}^{25} = 1.10445 \pm 0.00001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d_{\text{H}_2\text{D}_2\text{O}}^{25} = 1.10772 \pm 0.00001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Kell 还给出了几种水同位素分子的密度值的经验公式:

$$d^t = \frac{a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5}{1 + b t} \quad (3.53)$$

各参数值如表 3.24 所示。Kell 的数据已被普遍采用为手册值。

1975 年 Babeliowsky 测得重水密度的新数据为:

$$d_{(\text{D}_2\text{O})}^{25} = 1.104481 \pm 0.000001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

1977 年 Kell 又一次综合各家测定结果, 给出计算各种水同位素分子的 mole 体积对温度变化的经验公式:

$$V(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = \sum_{i=0}^n a_i t^i \quad (3.54)$$

并给出 $\text{H}_2\text{O}(\text{SMOW})$ 和 D_2O 密度值的经验公式的新参数值(见表 3.24, 3.26)。

根据 Kell 1977 年公式求得:

$$d_{(\text{D}_2\text{O})}^{25} = 1.10447 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d_{\text{H}_2\text{D}_2\text{O}}^{25} = 1.10774 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

2. 热膨胀

Lewis 在 1933 年曾测定过室温下重水的热膨胀数据。1949 年张青莲和董履和首先精确地测定了重水在沸点以下的热膨胀数据。表 3.25 列出重水在凝固点和沸点间的密度, 这是根据 Kell 1967 年数据核算的。

表 3.24 水同位素分子密度的经验公式

$$d^i = \frac{a_0 + a_1 t^2 + a_2 t^3 + a_3 t^4 + a_4 t^5}{1 + b t}$$

参 数	H ₂ O	H ₂ O(SMOW) (1977)	D ₂ O	D ₂ O (1977)	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ ¹⁸ O	T ₂ O
a_0 (g · cm ⁻³)	0.998396	0.9984252	1.104690	1.1047056	1.112333	1.215371	1.21293
$10^3 a_1$ (g · cm ⁻³)	18.224944	16.945227	20.09315	28.88152	13.92547	18.61961	11.7499
$10^6 a_2$ (g · cm ⁻³)	-7.922210	-7.9870641	-9.24227	-7.652899	-8.81356	-10.70052	-11.612
$10^9 a_3$ (g · cm ⁻³)	-55.44846	-46.170600	-55.9509	-136.61854	-22.8730	-35.1257	—
$10^{12} a_4$ (g · cm ⁻³)	149.7562	105.56334	79.9512	534.7350	—	—	—
$10^{15} a_5$ (g · cm ⁻³)	-393.2952	-280.54337	—	-1361.843	—	—	—
$10^3 b$ (°C)	18.159725	16.879850	17.96190	25.91488	12.44953	15.08867	9.4144
温度区间(°C)	0~150	0~150	3.5~100	5~100	1~79	3.5~72	5~54
误差(ppm)	0.5~20	—	10	—	50	100	200
$t_{\max}$ (°C)	3.984	—	11.185	—	4.211	11.438	13.103
$d^i_{\max}$ (g · cm ⁻³)	0.999972	—	1.10600	—	1.11249	1.21688	1.21501

表 3.25 重水在凝固点和沸点间的密度

$t(^{\circ}\text{C})$	$D_{\text{H}_2\text{O}}^t(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$D_{\text{D}_2\text{O}}^t(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$D_{\text{D}_2\text{O}}^t - D_{\text{H}_2\text{O}}^t$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$D_{\text{H}_2\text{O}}^t$
0	0.999841	1.10471	0.10487	1.10489
3.813	0.999973	1.10548	0.10551	1.10551
5	0.999965	1.10564	0.10567	1.10568
10	0.999701	1.10601	0.10631	1.10634
11.185	0.999585	1.10602	0.10643	1.10648
15	0.999102	1.10589	0.10679	1.10688
20	0.998207	1.10536	0.10715	1.10735
25	0.997048	1.10447	0.10742	1.10774
30	0.995651	1.10325	0.10760	1.10807
35	0.994036	1.10175	0.10771	1.10836
40	0.992220	1.09998	0.10776	1.10861
45	0.990217	1.09796	0.10774	1.10881
50	0.988039	1.09572	0.10768	1.10898
55	0.985696	1.09327	0.10757	1.10914
60	0.983199	1.09062	0.10742	1.10926
65	0.980554	1.08779	0.10724	1.10936
70	0.977767	1.08477	0.10700	1.10944
75	0.974845	1.08160	0.10675	1.10951
80	0.971793	1.07826	0.10647	1.10956
85	0.968614	1.07477	0.10616	1.10960
90	0.965314	1.07114	0.10583	1.10963
95	0.961894	1.06738	0.10549	1.10966
100	0.958358	1.06348	0.10512	1.10969
101.431	0.957334	1.06234	0.10501	1.10969

表3.26 式(3.54)的参数

a_i	H_2O (SMOW)	D_2O	$H_2^{18}O$	$D_2^{18}O$	T_2O
a_0	18.018070	18.128901	17.994066	18.124193	18.16150
$10^3 a_1$	-1.2184846	-4.0016956	-1.2091347	-4.2098883	-4.39208
$10^3 a_2$	162.72755	211.48069	152.00750	219.81333	178.7941
$10^6 a_3$	-1.7697126	-2.2696017	-1.2316963	-2.4014745	-0.773641
$10^3 a_4$	22.156063	22.478901	8.867695	21.334153	—
$10^{12} a_5$	-207.21187	-133.77927	-28.175669	-83.406814	—
$10^{12} a_6$	1.2896330	0.3475742	—	—	—
$10^{15} a_7$	-4.5954939	—	—	—	—
$10^{18} a_8$	7.0481250	—	—	—	—
温度区间(°C)	0~150	5~100	1~79	3.5~72	5~55

表3.27 高温下重水的密度

$t(^{\circ}C)$	$d_{H_2O}(g \cdot cm^{-3})$	$d_{D_2O}(g \cdot cm^{-3})$	$t(^{\circ}C)$	$d_{H_2O}(g \cdot cm^{-3})$	$d_{D_2O}(g \cdot cm^{-3})$
100	0.9583	1.0635	270	0.7679	0.8432
110	0.9510	1.0553	280	0.7507	0.8237
120	0.9431	1.0465	290	0.7323	0.8039
130	0.9348	1.0370	300	0.7125	0.7837
140	0.9261	1.0271	310	0.6911	0.7610
150	0.9169	1.0168	320	0.6671	0.7331
160	0.9074	1.0058	330	0.6402	0.7022
170	0.8973	0.9945	335	0.6254	0.6854
180	0.8869	0.9828	340	0.6101	0.6676
190	0.8760	0.9706	345	0.5931	0.6481
200	0.8647	0.9580	350	0.5744	0.6266
210	0.8528	0.9448	355	0.5534	0.6024
220	0.8403	0.9303	360	0.5280	0.5714
230	0.8273	0.9166	365	0.495	0.529
240	0.8136	0.9004	370	0.450	0.450
250	0.7992	0.8826	371	—	0.398
260	0.7840	0.8628	374	0.357	—

由于反应堆需要,对于高温下重水的密度也作过详细的研究,有关数据列于表 3.27.

图 3.9 是 H_2O 、冰 I 和四种液体水同位素分子在 1atm 下的 mole 体积-温度曲线图.

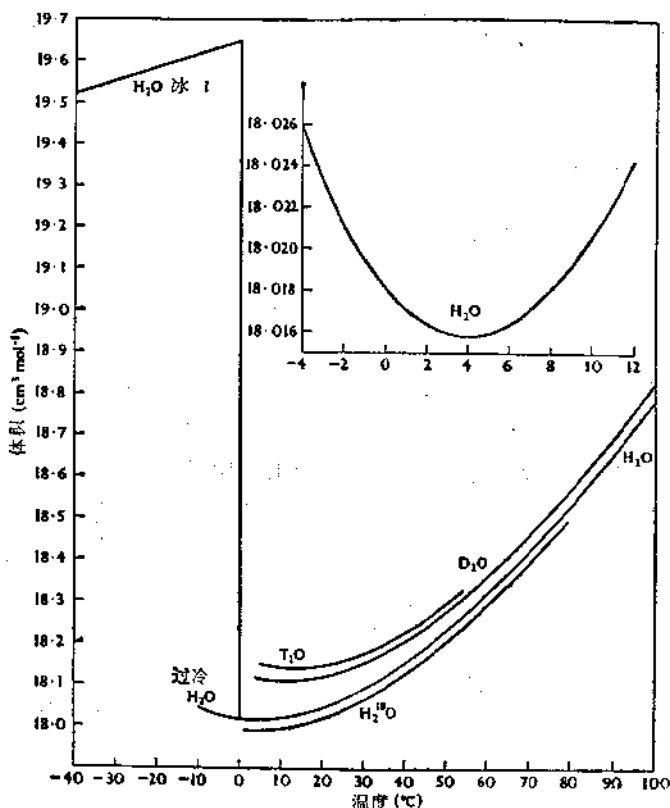


图 3.9 水同位素分子的 mole 体积

水和重水的密度变化状态图如图 3.10 所示。

在图中,重水的最高密度出现在 11.185°C ,其值为 1.10600;重水和普通水在 40°C 时密度差值最大,为 0.10776;重水的相对密

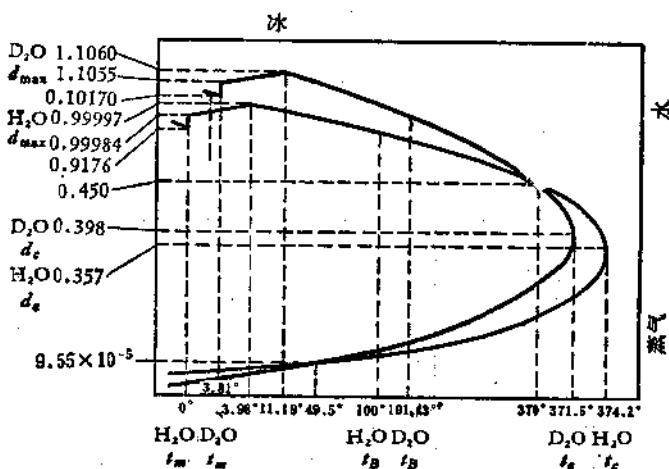


图 3.10 H_2O , D_2O 密度状态图

度在 105°C 时最大, 为 1.1098. 重水和普通水在 370°C 时密度相等, 其值为 0.450; 在 $370-371.5^\circ\text{C}$ 普通水的密度反而比重水大. 应指出, 重水和普通水的分子量比为 1.1118, 但相对密度则小于此值. 在 25°C $d_t^* = 1.10774$, 即重水的 mole 体积比普通水大 0.4%, 随温度上升这差异增加, 到接近临界温度的 370°C 时 $d_t^* = 1$, 而此时 mole 体积相差 11%. 已经发现, 有些化合物当氘取代氢之后体积增大, 而另一些化合物则相反. 例如苯在氘取代后, mole 体积反而减小.

重水的最大密度温度比普通水高一些, 一般认为这是由于氘键比氢键强一些, 因而在升温时水由较松散的鳞石英结构向较紧的石英结构过渡要迟缓一些.

关于重氧水 (H_2^{18}O) 的密度, 顾镇南等 1964 年测定的数据如表 3.28 所示. 并可用经验公式表示为:

$$d_t^* = 1.11254 + 4.16 \times 10^{-6}t - 9.6 \times 10^{-9}t^2 \quad (3.55)$$

3. 三相点

在高压下, 冰可以生成多种异构体, 相应的重冰也同样可生成

多种异构体。各相平衡点的温度和压力如表 3.29 所示。

表 3.28 H_2^{18}O 的密度

$t(^{\circ}\text{C})$	d_t^*	$d_t^*(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$t(^{\circ}\text{C})$	d_t^*	$d_t^*(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
0.28	1.11254	1.11238	50	1.11272	1.09942
4.30 ₅	1.11256	1.11253	60	1.11276	1.09408
10	1.11258	1.11225	70	1.11278	1.08806
20	1.11262	1.11053	80	1.11281	1.08143
25	1.11264	1.10935	90	1.11284	1.07424
30	1.11266	1.10781	100	1.11286	1.06651
40	1.11269	1.10403	100.13	1.11286	1.06641

表 3.29 水的三相点

平 衡 相	H_2O		D_2O	
	$P(\text{kbar})^{1)}$	$t(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{kbar})$	$t(^{\circ}\text{C})$
冰 I-液-蒸气	6.1×10^{-6}	0.01	6.7×10^{-6}	3.82
冰 I-液-冰 III	2.07	-22.0	2.20	-18.8
冰 I-冰 II-冰 III	2.13	-34.7	2.25	-31.0
冰 II-冰 III-冰 V	3.44	-24.3	3.47	-21.5
冰 III-液-冰 V	3.46	-17.0	3.49	-14.5
冰 V-液-冰 VI	6.26	0.16	6.28	2.6
冰 VI-液-冰 VII	22.0	81.6		
冰 VI-冰 VII-冰 VIII	21	~ 5		

1) $1\text{kbar} = 10^9\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} = 986.9\text{atm}$.

4. 蒸气压

还在 1936 年, Urey, Riesenfeld, 张青莲和 Miles 等人就用差示压力计精密测定了不同温度下 D_2O 的蒸气压。1951 年 Kirshenbaum 总结的各测定结果列于表 3.30 及图 3.11、图 3.12 中。

轻水和重水的蒸气压差值 ($P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{D}_2\text{O}}$) 起始时随温度上升而增大, 在 170°C 达到最大差值 85.6mmHg 以后, 差值逐渐减少。达到等压点温度时差值为 0, 此时 H_2O 与 D_2O 具有相同的蒸气压。张青莲最早测得等压点温度为 $225 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。1968 年 Jones 给出三种重水的等压点温度为:

$\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, $220.7 \pm 0.1^\circ\text{C}$

$\text{H}_2\text{O}-\text{T}_2\text{O}$, $190 \pm 10^\circ\text{C}$

$\text{D}_2\text{O}-\text{T}_2\text{O}$, $116.2 \pm 0.5^\circ\text{C}$

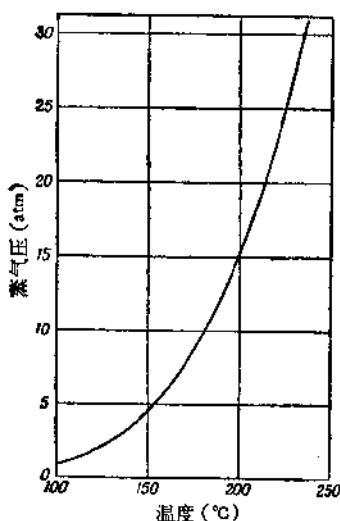


图 3.11 低于 1 atm 时液体 D_2O 的蒸气压曲线

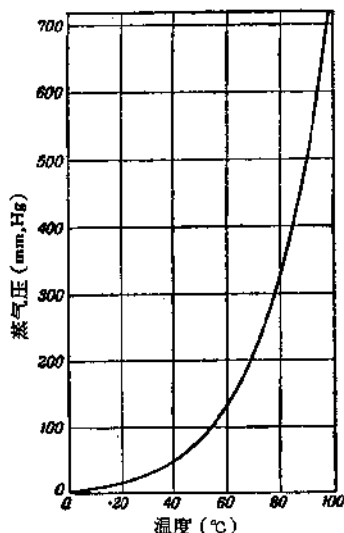


图 3.12 高于 1 atm 时液体 D_2O 的蒸气压曲线

超越等压点温度以后, 重水蒸气压反而比轻水大。这一现象与重水的临界温度反而比轻水低的现象在理论上是是一致的。图 3.13 表明了压力差值与温度的变化关系。

水和重水的蒸气压比是更重要的数据, 它决定水蒸馏时同位素分馏作用的大小。总的变化趋势是随温度增高而减小, 在等压点温度时等于 1, 此时蒸发没有同位素分馏, 超过等压点后, 比值小于 1。

近年来, 利用高效精馏柱成功地分馏得到各种近于纯的同位素水。由之精密地测定了各种同位素水的蒸气压值, 一些重要结果列于表 3.31。由之得到一些蒸气压的经验公式列于附录 10.5。

表 3.30 D_2O 的蒸气压

$t(^{\circ}C)$	P_{D_2O}		$P_{H_2O} - P_{D_2O}$ (mm Hg)	$\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}}$
	mmHg	atm		
3.82	5.05	0.00664	—	—
10.0	7.79	0.01025	1.46	1.18 ₁
20.0	15.2	0.0200	2.48	1.154
30.0	28.0	0.0368	4.01	1.137
40.0	49.3	0.0647	6.19	1.12 ₁
50.0	83.6	0.1100	9.14	1.107
60.0	136.6	0.1797	12.97	1.094
70.0	216.1	0.2843	17.8	1.081
80.0	331.6	0.4363	23.5	1.071
90.0	495.5	0.6520	30.2	1.061
100.0	722.2	0.9503	37.7	1.052
101.431	760.0	1.000	—	—
110.0	1028	1.353	45.7	1.045
120.0	1434.5	1.888	54.1	1.038
130.0	1963.5	2.584	62.5	1.032
140.0	2640	3.474	70.4	1.027
150.0	3493	4.596	77.3	1.022
160.0	4554.5	5.993	82.6	1.018
170.0	5857	7.707	85.6	1.014
180.0	7438.5	9.788	85.1	1.011
190.0	9337.5	12.29	80.1	1.008
200.0	11597	15.26	68.9	1.005
210.0	14261	18.77	49.1	1.003
220.0	17379	22.87	17.9	1.001
230.0	21001	27.63	—28.8	0.998 ₁
240.0	25207	33.17	—96.2	0.995 ₁
371.5	—	218.6	—	—

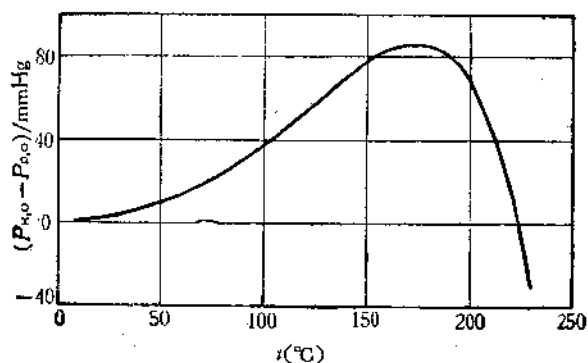


图 3.13 $(P_{H_2O} - P_{D_2O})$ 对温度的关系

表 3.31 液体同位素水的蒸汽压比测定值

$t(^{\circ}\text{C})$	$\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}}$	$\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}}$	$\frac{P_{H_2O}}{P_{T_2O}}$	$\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{H_2^{17}O}}$	$\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{H_2^{18}O}}$	$\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{H_2^{18}O}}$	$\frac{P_{D_2^{16}O}}{P_{D_2^{18}O}}$
0	1.2265	—	—	—	—	1.0115	—
10.0	1.1951	1.18 ₆	1.25 ₁	—	—	1.0103	—
15.0	—	—	—	—	1.0097 ₉	1.0097	1.0081 ₀
20.0	1.1684	1.163	1.214	—	1.0094 ₃	1.0091	1.0077 ₉
25.0	—	1.152	1.197	—	1.0090 ₃	1.0089	1.0075 ₀
30.0	1.1456	1.143	1.182	—	1.0087 ₃	1.0085	1.0072 ₁
35.0	—	—	—	—	1.0083 ₉	1.0082	1.0069 ₉
40.0	1.1261	1.125	1.156	1.0046 ₁	1.0080 ₃	1.0079	1.0066 ₇
45.0	—	—	—	1.0046 ₃	1.0077 ₇	1.0076	1.0064 ₁
50.0	1.1094	1.1092	1.1333	1.0042 ₃	1.0074 ₃	1.0073	1.0061 ₇
55.0	—	—	—	1.0040 ₉	1.0072 ₀	1.0071	1.0059 ₄
60.0	1.0949	1.0953	1.1134	1.0039 ₉	1.0069 ₂	1.0068	1.0057 ₁
65.0	—	—	—	1.0037 ₃	1.0066 ₃	1.0066	1.0054 ₄
70.0	1.0824	1.0828	1.0960	1.0036 ₁	1.0064 ₀	1.0063	1.0052 ₂
75.0	—	—	—	1.0034 ₃	1.0061 ₁	1.0060	1.0050 ₈
80.0	1.0717	1.0717	1.0812	1.0033 ₂	1.0059 ₁	1.0058	1.0048 ₈
85.0	—	—	—	1.00318	1.0056 ₆	1.0056	1.0046 ₃
90.0	1.0622	1.0616	1.0683	1.0030 ₉	1.0054 ₄	1.0053	1.0044 ₉
95.0	—	—	—	—	—	1.0051	—
100.0	1.0540	1.0527	1.0568	—	—	1.0049	—
110.0	—	1.0451	1.0466	—	—	1.0045	—

关于重水的升华压, 1972 年 Van Hook 等给出 209—273K 区间的测定值的经验公式:

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{D}_2\text{O}}} \right) = (0.23688 \pm 0.1435) - \frac{(206.62 \pm 75.6)}{T} + \frac{(56783 \pm 9957)}{T^2} \quad (3.56)$$

1977 年 Jakli 和 Staschewski 应用 99.858atm% ^{18}O , 0.013atm% ^{12}O 和 0.015atm% D 的 H_2^{18}O 测定了由 -50—170℃ 水和水的蒸气压, 给出一 50—0℃ 重氧-18 冰的蒸气压的经验公式为:

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{P_{\text{H}_2^{18}\text{O}}} \right) = \frac{(3.710 \pm 0.081)}{T} + 0.00132 \pm 0.00032 \quad (3.57)$$

1968 年 Jones 测定了 T_2O 水的蒸气压为

$T(\text{K})$	276.75	273.15	266.01	265.73	264.08
$P_{\text{T}_2\text{O}}(\text{mmHg})$	4.59	3.42	1.79	1.88	1.71

1968 年 Van Hook 对 18 种水的同位素分子的蒸气压进行了理论计算, 求得一系列水分子的蒸气压比的理论值, 用公式表示为:

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{x} \right) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad (3.58)$$

与 x 相对应的 17 种水的同位素分子的参数 A 、 B 和 C 值见 5.6.3 中的表 5.15, 其结果与实验值符合得很好。

5. 热学性质

蒸发热 由 Clausius-Claperon 方程

$$\begin{aligned} \frac{d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} &= \frac{L_{\text{H}_2\text{O}}}{RT^2} \\ \frac{d \ln P_{\text{D}_2\text{O}}}{dT} &= \frac{L_{\text{D}_2\text{O}}}{RT^2} \\ \frac{d \ln (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{D}_2\text{O}})}{dT} &= -\frac{L_{\text{D}_2\text{O}} - L_{\text{H}_2\text{O}}}{RT^2} \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{D}_2\text{O}}} \right) = \frac{L_{\text{D}_2\text{O}} - L_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} + C \quad (3.60)$$

由蒸气压比数据(如表 3.31 所列), 作 $\ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{D}_2\text{O}})-1/T$ 图, 可得一条近于直线的曲线, 由曲线上端的斜率可求得蒸发热 L 的差值 ($L_{\text{D}_2\text{O}} - L_{\text{H}_2\text{O}}$), 已知 $L_{\text{H}_2\text{O}}$ 而求得 D_2O 的蒸发热。表 3.32 列出 H_2O 和 D_2O 在不同温度下的蒸发热及其比值。在接近 260°C 时 H_2O 和 D_2O 的 mole 蒸发热值相等, 在较低温度时 $L_{\text{D}_2\text{O}} > L_{\text{H}_2\text{O}}$, 超过 260°C 以后 $L_{\text{D}_2\text{O}} < L_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

热容 液体和固体的 D_2O 的热容 C_p 都比 H_2O 大(见表 3.33

表 3.32 H_2O 和 D_2O 的蒸发热

$t(^{\circ}\text{C})$	$L_{\text{H}_2\text{O}}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$L_{\text{D}_2\text{O}}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$L_{\text{D}_2\text{O}}/L_{\text{H}_2\text{O}}$
0	45050	—	—
3.8	—	46515	—
20	44200	45695	1.034
40	43346	44677	1.031
60	42479	43664	1.029
80	41583	42626	1.025
100	40654	41546	1.022
120	39682	40411	1.018
140	38640	39255	1.016
160	37818	38071	1.015
180	36304	36731	1.012
200	34960	35253	1.008
220	33465	33662	1.006
240	31807	31899	1.003
260	29927	29915	0.9996
280	27796	27666	0.995
300	25297	25033	0.990
320	22303	21880	0.981
340	18501	17878	0.966
360	12967	11489	0.886
370	4966	3689	0.743
371	—	1913	—
374	-2068	—	—

表 3.33 固体 D_2O 的热容 C_p

$T(K)$	$C_p(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$C_{p(D_2O)}/C_{p(H_2O)}$	$T(K)$	$C_p(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$C_{p(D_2O)}/C_{p(H_2O)}$
20	2.227	1.086	180	30.488	1.186
40	6.380	1.040	200	33.704	1.194
60	10.061	1.043	220	36.852	1.191
80	13.540	1.052	240	39.775	1.186
100	16.944	1.066	260	42.66	1.179
120	20.645	1.112	270	44.13	1.173
140	23.902	1.143	280	84.36	1.115
160	27.214	1.171	290	83.36	1.106

表 3.34 不同温度和压力下 D_2O 的 C_p 值

$t(^{\circ}C)$	$P(kg \cdot cm^{-2})$								$C_p(D_2O)$ $C_p(H_2O)$
	1		20		100		300		
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	
20	18.00	20.13	17.98	20.11	17.91	20.03	17.73	19.83	1.118
40	17.96	20.05	17.94	20.03	17.87	19.95	17.67	19.75	1.116
60	17.98	20.01	17.96	19.99	17.87	19.91	17.65	19.69	1.113
80	18.05	19.99	18.03	19.97	17.93	19.89	17.69	19.65	1.107
100	—	19.99	18.14	19.97	18.02	19.87	17.76	19.63	1.101
120	—	—	18.27	19.99	18.14	19.87	17.96	19.61	1.094
140	—	—	18.43	20.05	18.29	19.91	17.96	19.67	1.087
160	—	—	18.66	20.17	18.52	20.03	18.16	19.73	1.081
180	—	—	18.99	20.37	18.81	20.21	18.39	19.79	1.073
200	—	—	19.37	20.71	19.17	20.49	18.68	19.95	1.068
220	—	—	—	—	19.60	20.89	19.02	20.25	1.066
240	—	—	—	—	20.20	21.49	19.47	20.69	1.064
260	—	—	—	—	21.01	22.35	20.07	21.37	1.064
280	—	—	—	—	22.18	23.59	20.92	22.27	1.064
300	—	—	—	—	24.36	25.92	21.98	23.43	1.064

和表 3.34)。

D_2O 和 H_2O 的热容比不受压力影响,此比值随温度增高而减小,到 240 $^{\circ}C$ 以后达到最低限,如图 3.14 所示。

导热系数 实验证明, D_2O 的导热系数随温度增高而增加,到

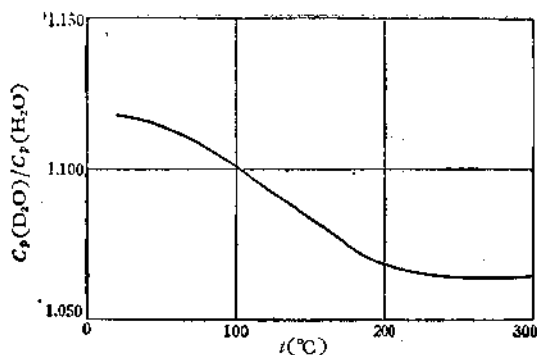


图 3.14 重水热容比随温度的变化

111℃ 左右达到最大值，此后随温度增高而逐渐减小。压力对液体 D_2O 和 H_2O 的导热系数的影响是相同的，所以 D_2O 和 H_2O 的导热系数比不受压力变化的影响。表 3.35 列出不同温度下 D_2O 的导热系数 λ 值。

表 3.35 D_2O 的导热系数

$t(^{\circ}C)$	$\lambda_{D_2O}(kJ \cdot m^{-1}h^{-1}^{\circ}C^{-1})$	$\frac{\lambda_{D_2O}}{\lambda_{H_2O}}$	$t(^{\circ}C)$	$\lambda_{D_2O}(kJ \cdot m^{-1}h^{-1}^{\circ}C^{-1})$	$\frac{\lambda_{D_2O}}{\lambda_{H_2O}}$
10	2.060	0.988	200	2.139	0.904
20	2.098	0.975	220	2.064	0.896
40	2.169	0.961	240	1.976	0.887
60	2.227	0.952	260	1.870	0.875
80	2.273	0.944	280	1.775	0.865
100	2.294	0.933	300	1.662	0.859
110	2.294	0.930	320	1.528	0.851
120	2.290	0.927	340	1.361	0.844
140	2.273	0.922	350	1.256	0.852
160	2.244	0.916			
180	2.194	0.906			

6. 其它物理性质

粘度和表面张力 重水与普通水的物理常数相差最大的是粘度。25℃ 时 D_2O 的粘度比 H_2O 大 2.3%，随温度上升则这差别

逐渐减小。表 3.36 是 D_2O 在饱和压力时的粘度值。

表 3.36 D_2O 的粘度

$t(^{\circ}C)$	$\eta_{D_2O}(cp)$	η_{D_2O}/η_{H_2O}	$t(^{\circ}C)$	$\eta_{D_2O}(cp)$	η_{D_2O}/η_{H_2O}
15	1.378	1.258	150	0.212	1.137
20	1.252	1.247	160	0.204	1.133
30	1.013	1.228	170	0.184	1.130
40	0.791	1.212	180	0.173	1.128
50	0.658	1.199	190	0.162	1.125
60	0.558	1.188	200	0.153	1.123
70	0.479	1.179	210	0.146	1.122
80	0.416	1.172	220	0.139	1.119
90	0.367	1.165	230	0.133	1.118
100	0.328	1.159	240	0.129	1.117
110	0.298	1.153	250	0.123	1.115
120	0.273	1.148	260	0.118	1.113
130	0.249	1.143	270	0.113	1.110
140	0.230	1.139	280	0.109	1.109

在 H_2O 和 D_2O 的混合物中, 粘度 $\eta(cp)$ 对氘含量的关系可用下列方程表示:

$$1/\eta = 1 - 2.06855\Delta S + 3.1122(\Delta S)^2 \quad (3.61)$$

式中 $\Delta S = S_2^2 - 1$, S_2^2 为样品水对无氘水的相对密度。

1971 年 Millero 重新测定重水的粘度系数, 在 $5-70^{\circ}C$ 给出经验公式:

$$\lg \frac{\eta_t}{\eta_{20}} = 1.3580(20 - t) - \frac{0.00067(t - 20)^2}{t - 96.71} \quad (3.62)$$

重水的表面张力略低于轻水。在 $25^{\circ}C$, 轻水-重水混合物的表面张力比率 J 为:

$$J = 1 - 0.0050\Delta S. \quad (3.63)$$

在 $25^{\circ}C$ 时, 纯重水的表面张力比轻水低 0.004% 。

电学和磁学性质 这取决于分子在电磁场中的行为, 由于这些性质直接与分子外层电子结构有关而与核质量及零点能没有直接关系, 所以在一般情况下, 不同同位素分子的这类性质的变化很

小,有时甚至测不出来。

水中的H被D取代后,偶极矩变化很小。假设分子是围绕平衡位置作简谐振动的质点体系,则分子的平均偶极矩 $\bar{\mu}$ 永远小于 μ_0 (质点体系正好经过平衡位置时的偶极矩)。振幅越大 $\bar{\mu}$ 和 μ_0 的差值越大。 H_2O 中的氢被氘取代后,由于氘的质量比氢大一倍,相应的振幅应较小,所以偶极矩将略大一些,对于大多数同位素,此差值在实验测定准确度范围之外。对于 $\bar{\mu}_D - \bar{\mu}_H$ 约为 $0.01 \sim 0.05 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$, 实际上已知 ND_3 比 NH_3 的偶极矩大 $0.03 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$, 而 D_2O 比 H_2O 大 $0.01 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$ 。

介电常数和电介质的偶极矩以及分子取向和分子形变有关。虽然 D_2O 的偶极矩比 H_2O 大,但由于氘键较强,分子取向没有 H_2O 容易,此外 D_2O 分子的形变也较小,所以 D_2O 的介电常数反而比 H_2O 低。表 3.37 列出了 $0-100^\circ\text{C}$ H_2O 和 D_2O 的介电常数值。

表 3.37 H_2O 和 D_2O 的介电常数 (debye)

$t(^{\circ}\text{C})$	H_2O	D_2O	$t(^{\circ}\text{C})$	H_2O	D_2O
0	87.90		50	69.88	69.470
4		85.877	55	68.30	67.896
5	85.90	85.480	60	66.76	66.358
10	83.95	85.526	65	65.25	64.857
15	82.04	81.618	70	63.78	63.391
20	80.18	79.755	75	62.34	61.959
25	78.36	77.936	80	60.93	60.561
30	76.58	76.161	85	59.55	59.194
35	74.85	74.427	90	58.20	57.859
40	73.15	72.735	95	56.88	56.554
45	71.50	71.083	100	55.58	55.278

水分子中没有不成对电子,因此是反磁性物质。轻水的反磁化率比重水稍大,这说明 H_2O 在磁场中所产生的诱导磁矩比 D_2O 大:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -12.97 \times 10^{-6}$$

$$\chi_{D_2O} = -12.95 \times 10^{-6}$$

折射率及 mole 折射度 mole 折射度 R 是衡量分子中电子云形变能力的一个重要物理量, 它与物质的折射率 n 有如下关系:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (3.64)$$

式中 M 为分子量、 d 为密度。

Stokland 测定的结果列于表 3.38 中。

表 3.38 H_2O 与 D_2O 的 n 和 R 值(20°C)

$\lambda(\text{\AA})$	$n_{H_2O} - n_{D_2O}$	n_{D_2O}	R_{D_2O}	R_{H_2O}
6438	0.00453	1.32696	3.665	3.697
5893	0.004700	1.328300	3.679	3.712
5791	0.004738	1.32859	3.682	3.716
5461	0.004832	1.32964	3.692	3.727
4358	0.005272	1.33503	3.747	3.786
4047	0.00543	1.33741	3.771	3.812

由表可见 D_2O 的 mole 折射度 R 比 H_2O 小, 说明 D_2O 中电子的维系较 H_2O 强, 因此在光照射下, 相应的形变较小。由于 H_2O - D_2O 混合物的折射率与氘浓度成线性关系, 故测定折射率变化是重水分析方法之一。

在重水中的溶解度。无机盐类在重水中的溶解度比在普通水中的溶解度低, 可以相差 25% 甚至更多。25°C 对一些盐在 D_2O 和 H_2O 中的溶解度列于表 3.39 中。

一般说来, 随着温度增高溶解度的差异会逐渐减小。表 3.40 列出 KCl 在重水中的溶解度。

盐类在不同浓度的重水中的溶解度并不是直线性关系, 即在 50% 的重水中的溶解度并不等于在纯 D_2O 和纯 H_2O 中溶解度的平均值。对于 $K_2Cr_2O_7$, 第二个 D 原子代入水分子中所起的效应仅为第一个 D 原子代入水分子中所起的效应的 76%。对于 CdI_2 , 相应的效应是 81%。图 3.15 是 25°C $K_2Cr_2O_7$ - H_2O - D_2O 体系的相图。

表 3.39 25℃ 时一些盐在 D_2O 和 H_2O 中的溶解度

盐	溶 解 度 ¹⁾		$\frac{X_{H_2O}}{X_{D_2O}}$
	X_{D_2O}	X_{H_2O}	
NaCl	5.76	6.145	1.060
KCl	4.33	4.80	1.108
KBr	5.10	5.71	1.109
KI	8.07	8.90	1.088
$KMnO_4$	0.379	0.483	1.272
$TiNO_3$	0.347	0.440	1.264
$TiClO_4$	0.415	0.511	1.229
$AgNO_3$	0.751	0.890	1.182
$LiCl \cdot H_2O$	20.28	19.90	0.986
LiF	—	—	0.870
$SrCl_2$	3.54	3.50	0.989
$PbCl_2$	0.0249	0.0391	1.570
$CuSO_4$	1.29	1.39	1.075
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1.368	1.443	1.054
$K_2Cr_2O_7$	0.373	0.502	1.346
CdI_2	1.78	2.41	1.352

1) 溶解度定义为每 55.51 mole 溶剂中溶解盐类的 mole 数。

表 3.40 不同温度下 KCl 在重水中的溶解度

$t(^{\circ}C)$	X_{D_2O}	X_{H_2O}	$X_{H_2O} - X_{D_2O}$	$\frac{X_{H_2O}}{X_{D_2O}}$
0	3.31	3.78	0.47	1.142
25	4.33	4.80	0.47	1.108
100	7.25	7.52	0.27	1.037
180	10.06	10.24	0.18	1.018

有机物在 D_2O 中的溶解度比在 H_2O 中的要小得多。例如 C_6H_5OD 在 D_2O 中的溶解度要比 C_6H_5OH 在 H_2O 中的溶解度小 36%。而 $C_6H_4(OD)_2$ 和 $C_6H_4(OH)_2$ 在相应的 D_2O 和 H_2O 中的溶解度差 30%。 $C_6H_5NO_2$ 在 D_2O 和 H_2O 中的溶解度差 21%。另一方面，水在有机物中的溶解度也是 D_2O 比 H_2O 小，一般相差 15~25%。表 3.41 列出在 25℃ 时一些有机溶剂中 H_2O 和 D_2O

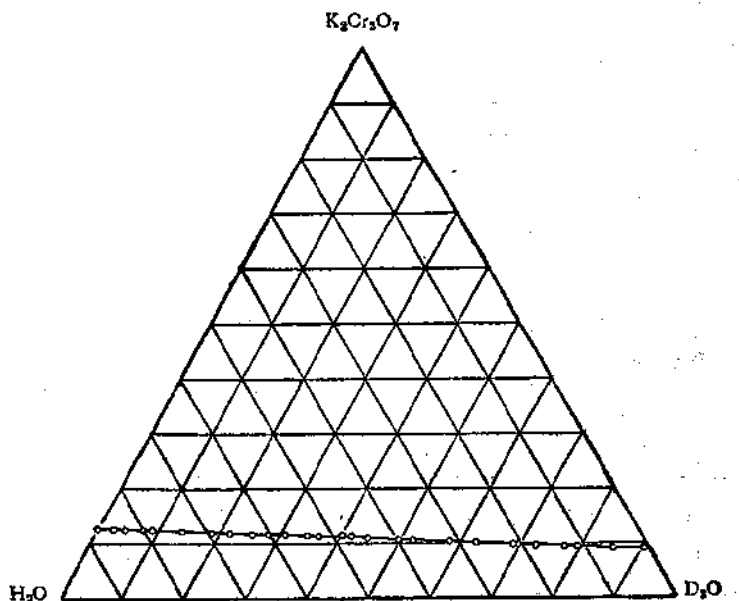


图 3.15 $K_2Cr_2O_7$ - H_2O - D_2O 体系 (25°C)

表 3.41 H_2O 和 D_2O 在有机溶剂中的溶解度比 R

溶 剂	R	溶 剂	R
$(C_6H_5)_3N$	1.43	$C_6H_5Cl_4$	1.15
$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_3$	1.24	$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4CH(CH_3)_2$	1.15
CS_2	1.26	C_6H_5Cl	1.14
$C_6H_5CH_3$	1.19	1-溴萘	1.05
C_6H_6	1.21	$CHCl_2 \cdot CCl_2$	1.14
C_6H_5Br	1.18	$n\text{-}C_{12}H_{25}Cl$	1.14
CH_2I_2	1.19	$C_6H_5NO_2$	1.14
$CHBr_2 \cdot CHBr_2$	1.18	CCl_4	1.14
C_2H_5Br	1.18	1,2,4- $C_6H_3Cl_3$	1.13
$C_6H_4Br_2$	1.16	环己烷	1.10
$C_6H_5N(CH_3)_2$	1.16	$(C_2H_5)_2O$	1.08
$CHCl:CCl_2$	1.16	喹啉	1.03

的溶解度比 R (即 H_2O 的 mole 溶解度/ D_2O 的 mole 溶解度)。

水与某些有机物形成部分混溶的体系, 达到一定温度后就可

以完全互溶。在大气压力下， D_2O 体系互溶的临界点一般都比 H_2O 体系高。表 3.42 是一些有机物与水的互溶临界点。

表 3.42 在 1atm 下的互溶临界温度

体 系	$t_{H_2O}(^{\circ}C)$	$t_{D_2O}(^{\circ}C)$	$\Delta t(^{\circ}C)$
苯胺-水	166.6	171.4	4.8
正丁醇-水	125.1	131.1	6.0
糠醛-水	123.0	124.9	1.9
乙酸乙酯-水	113.1	119.3	6.2
乙酸甲酯-水	108.4	113.8	5.4
硝基甲烷-水	103.2	105.5	2.3
酚-水	66.1	79.0	12.9
异丁酸-水	25.4	45.2	19.8
丁酸-水	3.0	25.4	22.4

电导 许多电解质在 D_2O 中的电导率比在 H_2O 中的要小。这现象是由于电解质在溶液中的电导以及其离子淌度与介质的粘度成反比。这关系对无限稀释的溶液是完全正确的，对浓溶液也近似正确。由表 3.43 所列数据可见，离子在 H_2O 和 D_2O 中的淌度比与两种溶剂的粘度比是相近的。从理论上讲，无限稀释溶液的当量电导 λ_0 与粘度 η 的乘积 $\lambda_0\eta$ 应为常数，实际上得到的关系是 $\lambda_0\eta^{0.91}$ 为常数。这规律对于酸和碱是不适用的，因为当溶剂由 H_2O 变成 D_2O 之后，电解质的同位素组成也发生变化。

表 3.43 在 D_2O 和 H_2O 中的离子淌度

离 子	$t(^{\circ}C)$	U_H	U_D	U_H/U_D	η_H/η_D
H^+, D^+	25	349.8	250.1	1.40	1.247
K^+	25	73.5	61.3	1.20	1.247
Na^+	25	50.1	41.6	1.20	1.247
OH^-, OD^-	25	197.6	119.0	1.66	1.247
Cl^-	25	76.3	62.8	1.22	1.247
ClO_3^-	25	68.0	55.5	1.22	1.247
CH_3COO^-	25	40.9	35	1.17	1.247
BrO_3^-	18	49.0	40.0	1.23	1.251
IO_3^-	18	34.8	27.4	1.27	1.251

D_3O^+ 和 OD^- 在 D_2O 中如同 H_3O^+ 和 OH^- 在 H_2O 中的情况一样,都具有反常高的淌度。这是由于上述离子不需要自由地由一个电极跑到另一个电极,而是通过相邻水分子间氢键的形成和断开的“接力”方式而迁移的。由于氘键比氢键更牢固一些, D_2O 的离子积比 H_2O 小,而结果是 U_H/U_D 值比 η_H/η_D 高。

酸碱性 重水的离子积比水小,在 $25^\circ C$ $K_H/K_D = 7.48$ 。这也表现在强酸与强碱的中和热上,在 $25^\circ C$ 无限稀释的溶液中 H_2O 的中和热为 $56.31 kJ \cdot mol^{-1}$, D_2O 为 $61.59 kJ \cdot mol^{-1}$ 。这是由于 D_2O 的零点能比 H_2O 小而键能比 H_2O 大的缘故。不同温度下 D_2O 和 H_2O 的离子积如表 3.44 所示。

表 3.44 D_2O 和 H_2O 的离子积

$t(^{\circ}C)$	K_H	pK_H	K_D	pK_D	K_H/K_D
10.0	2.92×10^{-15}	14.5346	3.64×10^{-16}	15.439	8.02
20.0	6.81×10^{-15}	14.1669	8.93×10^{-16}	15.049	7.63
25.0	1.01×10^{-14}	13.9965	1.35×10^{-15}	14.869	7.48
30.0	1.47×10^{-14}	13.8330	2.00×10^{-15}	14.699	7.35
40.0	2.92×10^{-14}	13.5348	4.12×10^{-15}	14.385	7.09
50.0	5.47×10^{-14}	13.2617	7.89×10^{-15}	14.103	6.93

表 3.45 D_2O_2 的物理化学性质

性 质	H_2O	D_2O	H_2O_2	D_2O_2
熔点($^{\circ}C$)			-0.43	1.5
25 $^{\circ}C$ 时蒸发热 ($kJ \cdot mol^{-1}$)			51.686	52.444
密度 d^{20}			1.4730	1.5574
d^{20}			1.4502	1.5343
折射率 n_D^{20}	1.33251	1.32806	1.4067	1.4026
mole 折射度 R	3.712	3.679	5.764	5.746
极化率 ($a \cdot 10^{-24} cm^2$)	1.48	1.459	2.286	2.279
粘度 $\eta^0 (cp)$	1.798	2.35	1.819	1.975
$\eta^{20} (cp)$	1.005	1.25	1.219	1.358
表面张力 γ^0	75.6	76.15	83.3	83.6
γ^{20}	72.75	72.73	80.2	81.2
等张比容	52.7	52.9	70.0	70.4

根据酸碱的质子理论,水既是酸又是碱,重水是比普通水更弱的电解质,故重水是比普通水更弱的酸或碱。因而溶解在重水中的酸或碱的强度也比溶解在普通水中的小。在水中的氢酸和在 D_2O 中的氘酸的离解常数比 K_H/K_D 随酸度减弱而增大。图 3.16 是若干种酸的 K_H/K_D 的值。

7. 过氧化氢

D_2O_2 的某些物理性质列于表 3.45 中并与水作了比较。

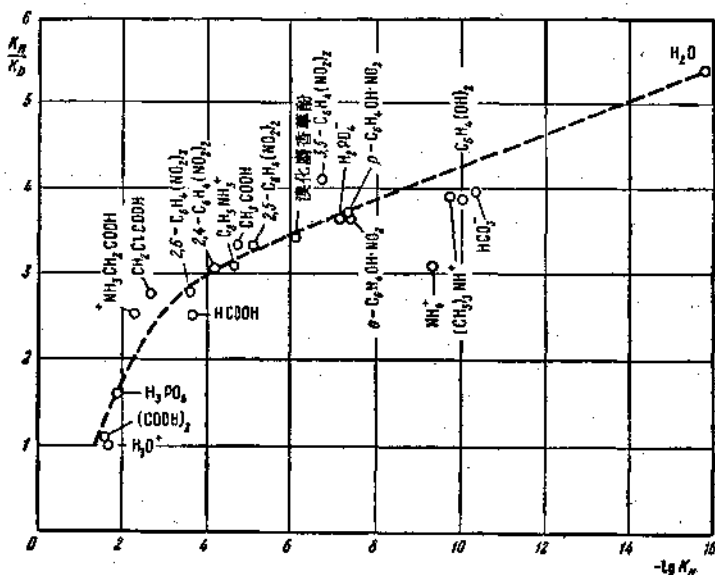


图 3.16 酸在 H_2O 和 D_2O 中离解常数比

3.3.3 氦同位素的物理性质

氦和所有其他元素不同,在极低温度下,稳定同位素 3He 和 4He 表现出一系列稀有的特性。其一般物理性质如表 3.46。

液态 4He 的沸点为 4.215K,仅比临界温度低约 1K。Kamerlingh-Onnes 发现,在 4.2—2.19K 之间,随着温度降低,液氦密度增大,在 2.19K 时达到最大值 $0.1462g \cdot cm^{-3}$,过了 2.19K 密度反而下降。

表 3.46 ^3He 和 ^4He 的物理性质

性 质	单 位	^3He	^4He
临界温度	K	3.324	5.20
临界压力	bar	1.164	2.29
临界密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.0418	0.0693
正常沸点	K	3.191	4.215
沸点时液体密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.0582	0.1248
沸点时蒸气密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.0257	0.01675
沸点时蒸发热	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	25	83.2
沸点时表面张力	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	0.02	0.10
沸点时粘度	mp	0.019	0.030
沸点时热导	$\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.020	0.031
熔解热	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.013 (3.0K)	0.023 (4.0K)
零点能(固体)	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.263	0.197
0K 时蒸发热	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.019	0.050

Keesom 测量其比热时发现,在 1.32K 时 C_v 为 $0.14\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$,到 2.19K 尖锐上升到最大值 $3.0\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$,然后在 0.002K 间隔内突然下降到 $0.5\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如图 3.17 比热变化情况象希腊字母 λ , 而点 2.19K 名叫 λ 点。温度高于 λ 点时液氮是正常的液体,为 HeI 。温度低于

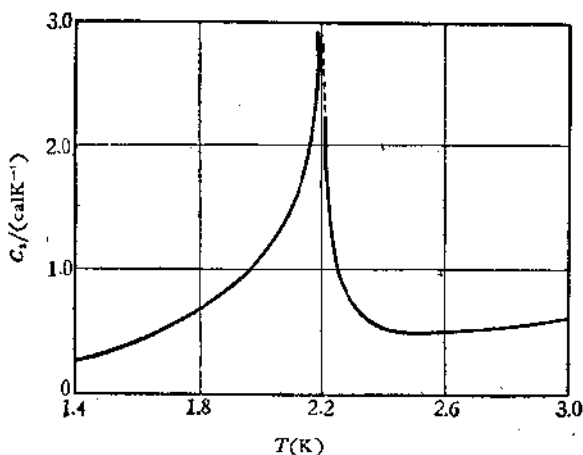


图 3.17 氮的比热

λ 点时液氦转为超流动性液体, 为 HeII. 只发现 ^4He 有 HeII 变体, ^3He 冷却到 0.4K 时还未发现这种变化。

HeI-HeII 和固态氦的三相点为 1.774K, 三相点压力为 28.91 atm.

^3He 和 ^4He 在不同压力下生成的晶体有三种构型——六方密堆积 (hcp)、体心立方 (bcc) 和面心立方 (fcc). 图 3.18 是氦同位素的相图。

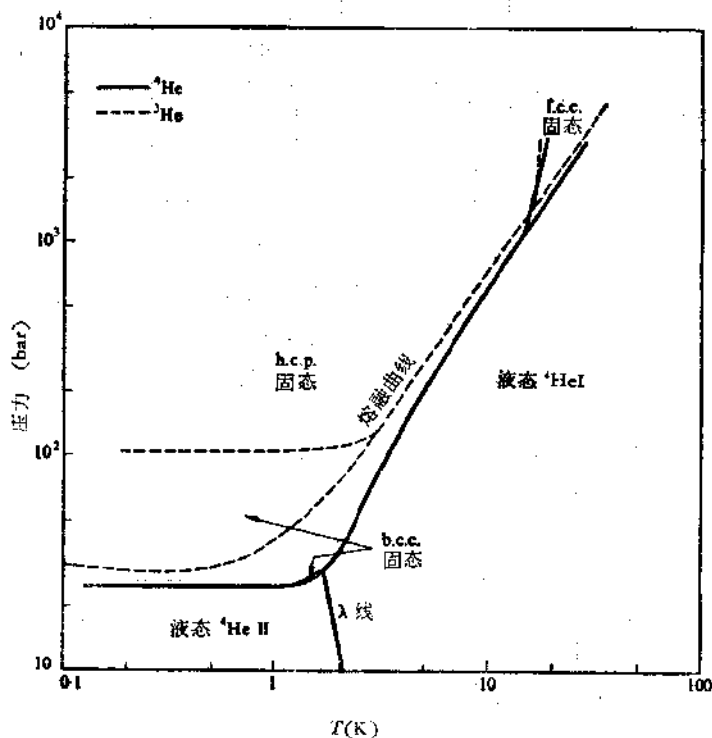


图 3.18 氦同位素的相图

液 ^3He 的蒸气压比 ^4He 大得多, 在 3.2K 时 $P_{^3\text{He}}/P_{^4\text{He}} = 3$, 而在 1K 时增大到 70, 在 λ 点没有发生突变。

同位素混合物一般看作是理想溶液, 可以无限混溶, 并且混合

时不产生热效应。但氦则极为特殊,在低温时,两种同位素液体不能完全混溶。图 3.19 是液氦混合物的相图。

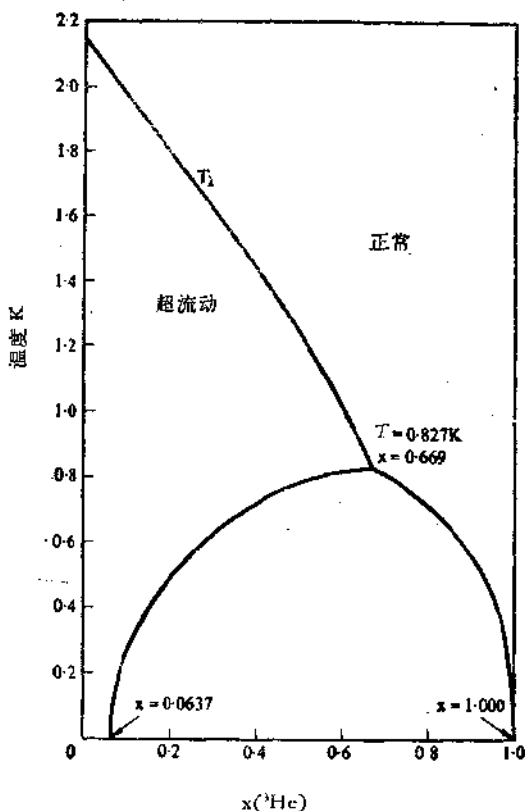


图3.19 ^3He 和 ^4He 液体混合物的相图

在液 ^4He 中加入 ^3He 后, λ 点温度就会迅速降低。在温度低于 0.827K 时,液氦混合物分为不混溶的两相,含 ^3He 较多的相密度较小。

氦 II 的特性以及 ^3He 和 ^4He 之间的特殊差别不能用经典物理学的概念来解释,这是量子力学的特殊效应。氦是惰性气体中最轻的一个,与氢比较,虽然它的分子量较大,但是氢分子之间的相互作用力比氦强(氦分子间只有色散力起作用),所以氢的沸点比

氮要高,而氦成为所有气体中最难液化的一个。氦晶体中各种振动的零点能也特别大,以致在压力小于 25atm 时,温度接近 0K 也不凝固。由于 ^4He 的核自旋为 0,服从 Bose-Einstein 统计,而 ^3He 的核自旋为 1/2,服从 Fermi-Dirac 统计,就使两种同位素在低温条件下性质有极大的差异。 ^4He 的超流动性和热机械效应被用来分离两种同位素。

参 考 文 献

- [1] F. W. Aston, "Mass Spectra and Isotopes", Edward Arnold (1948).
- [2] A. Farkas, "Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen", Cambridge (1935).
- [3] А. И. Бродский, "Химия изотопов", Изд. АН СССР (1957).
- [4] I. Kirshenbaum, "Physical Properties and Analysis of Heavy Water", New York-Toronto-London (1951).
- [5] D. Eisenberg, W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford (1969).
- [6] 马尔科夫 (М. П. Малков) 主编,郑宏译《深冷法分离重氢》,中国工业出版社 (1964).
- [7] 《核素常用数据表》,原子能出版社 (1977).
- [8] J. C. Bailar, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol I, Pergamon Press (1973).
- [9] G. S. Kell, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 1109 (1977).

40.4 稳定同位素分析

测定稳定同位素含量(丰度)的方法很多,其中最普遍有效的是质谱法、光谱法;对于水的同位素分析,密度法是最常用的方法;对于某些特殊对象,核磁共振法、中子活化法和气体色谱法也是有效的方法。

4.1 质谱计分析^[1,5]

1919年 Aston 装成的质谱仪可以将不同荷质比的离子束同时聚焦在一个平面的不同位置上,可以用照相法记录离子束的位置,由之不仅可以精密测定同位素的质量,而且由质谱谱线黑度也可以测定同位素的相对含量,但不够准确,现在为了测定同位素的相对含量普遍使用质谱计(mass spectrometer)代替质谱仪。

还在 1918 年 Dempster 就设计了质谱计。其原理如图 4.1。

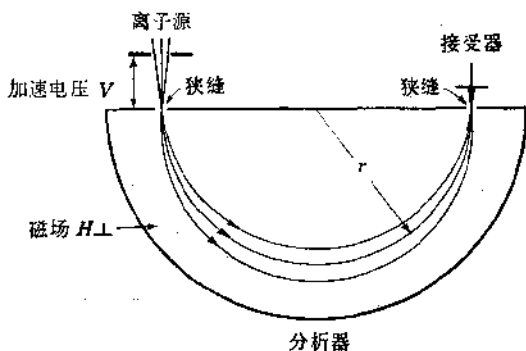


图 4.1 Dempster 式质谱计

当一个质量为 m , 电荷为 e 的带电粒子以速度 v 进入一个均匀磁场 H (v 的方向与 H 的方向垂直) 时, 粒子受到的 Lawrence 力

F 为:

$$F \approx evH \quad (4.1)$$

由于 F 的方向又与 H 和 v 垂直, 由之粒子在磁场中得到一个向心加速度, 即

$$F = \frac{mv^2}{r} \quad (4.2)$$

于是, 粒子在磁场中作圆周运动, 其曲率半径为 r . 由 (4.1) 和 (4.2) 得到

$$r = \frac{mv}{eH}; \quad \frac{m}{e} = \frac{rH}{v} \quad (4.3)$$

如果带电粒子是从电势差 V 的电场中获得速度 v 的, 则有

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} mv^2 &= eV \\ v &= \left(\frac{2eV}{m} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

代入 (4.3), 得到

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 H^2}{2V} \quad (4.5)$$

当 m 以 amu 为单位、 e 以电子电荷为单位、 r 以 cm 为单位、 H 以 Gs 为单位、 V 以 V 为单位, 则 (4.5) 式化为

$$\frac{m}{e} = 4.82 \times 10^{-5} \frac{r^2 H^2}{V} \quad (4.6)$$

由 (4.6) 式可见, 当 H 和 V 固定时, 不同 m/e 的粒子运动轨迹不同 (如图 4.1). 由于仪器的 r 值是固定的 (两个狭缝之间的距离为 $2r$), 当改变电场或磁场强度时, 就可以使由离子源狭缝射出的不同 m/e 的粒子依次射入接受器狭缝, 接受器测量到的电流强度与该 m/e 粒子之含量成正比, 从而测出不同的同位素的相对含量, 这就是质谱计的基本工作原理。

质谱计通常由四部分组成: (1) 进样系统; (2) 离子源; (3) 质量分析器; (4) 检测器。此外, 为使仪器能稳定工作, 还需要电子学供电系统和高真空系统。

Dempster 式质谱计后来发展成为电磁同位素分离器。由于需要笨重的大型磁铁和大体积的真空室,用于同位素分析极不方便。现代多改用扇形磁场的质谱计。1940 年 Nier 设计的质谱计使用 60° 磁场,如图 4.2。

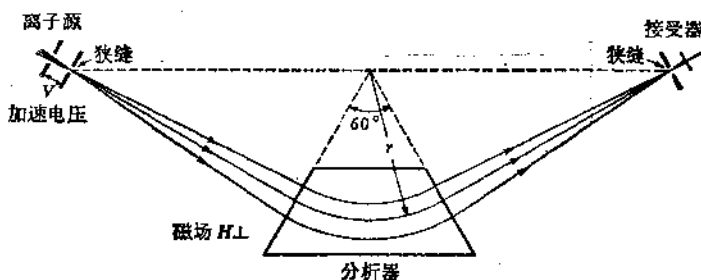


图 4.2 Nier 式质谱计简图

衡量质谱计性能好坏的一个物理量是仪器的分辨本领,其定义为

$$\text{分辨本领} = \frac{M}{\Delta M} \quad (4.7)$$

式中 M 为离子的质量,而 ΔM 为恰好能分开的两种(同电荷的)离子的质量差。

质谱计的离子源主要有以下几种:

(1) 电子电离离子源: 用电子轰击气体或蒸气的分子使之电离而产生离子。

(2) 表面电离离子源: 将固体分析对象涂于钨带上,当通电使钨带炽热后,固体物质蒸发的同时还形成离子发射。

(3) 真空火花放电离子源: 将样品涂在电极上或作成电极,在电极间通上高频高压电后发生火花放电,样品被分解为离子。

质谱计的接收器是记录离子的部件,落入接收电极的离子,其电荷流过高阻 ($\sim 10^{10} - 10^{11} \Omega$) 时,在电阻上产生电压降,再经直流放大后加以记录。为了提高离子流测量的灵敏度,还可以利用电子倍增器。为了提高测量的精确度,现代大都采用双接受器的

双聚焦仪器。

记录离子流的电荷现在大多用自动记录装置直接划出质谱峰(如图 4.3),再由之求出相应的同位素丰度。

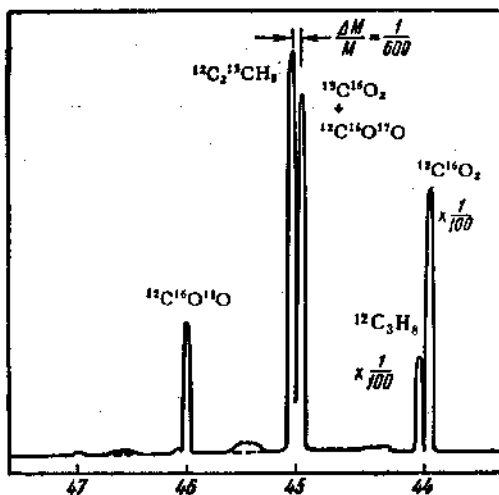


图 4.3 高分辨质谱仪得到的质谱图

质谱分析在许多情况下是以气体进样的。气体从样品容器经过狭口流入离子源时的流动状态可以分为分子流和粘性流两种类型。

当气体分子的平均自由程远大于狭口的直径时,则气体流过狭口时,气体分子与狭口管壁的碰撞远比气体分子之间的相互碰撞要频繁。这时气体中各组分经过狭口流入离子源室的流量与其他组分无关只与分子量的平方根成反比,这是分子流。由于气体由离子源室被抽走时也是分子流,这时,离子源室的气体组成与试样容器中的气体组成相同。在操作时,试样容器 $\sim 2-3\text{dm}^3$,压力约为 10^{-2}mmHg (离子源室压力 10^{-6}mmHg)。

当气体分子的平均自由程远小于狭口直径时,情况则相反。这时气体中各组分经过狭口流入离子源室的流量与其他组分含量有关。然而流动过程中无分离效应,即各组分的流量与其分子量

无关,这是粘性流。但是气体从离子源室被抽走时,流量与分子量平方根成反比。因而在离子源室中气体组分与试样容器中气体组分之间差 $(m_1/m_2)^{1/2}$ 。在精确测定时应考虑此校正。

为了保证质谱分析得到准确的结果,质谱分析样品的制备是十分重要的问题。由于同位素效应的存在,在将待分析样品从一种化学形式转为另一种化学形式供质谱计进样时,常会使同位素组成改变,这是必须注意的问题。下面分别简述几种重要的稳定同位素的质谱分析方法。

(1) 氢同位素分析

分析氢同位素的质谱计工作物质,一般采用氢气。对于低氘浓时,选用 H_2^+ 和 HD^+ 两峰进行比较。在高氘浓时,则选用 D_2^+ 和 HD^+ 两峰比较。在实际分析时,氢同位素的质谱分析是最困难的。一方面,氢容易吸附在质谱计内形成“记忆效应”,另一方面氢的同位素效应最大,在样品转化及进样过程中都不容忽视。此外,在低氘浓样品的分析时,由于 $H_2^+ + H \rightarrow H_3^+$ 反应,生成的 H_3^+ 在大多数质谱计中都不能与 HD^+ 分开。因此在质量为 2 和 3 的峰高比实际是 $H_2^+/(HD^+ + H_3^+)$ 的比值。要准确扣除 H_3^+ 的值是很困难的。

在含氢物质的同位素分析中最常见的是水样(许多有机物也是先燃烧成水)。有各种方法可将水样转化成氢气样品,最常用的是化学分解法。该法是使水蒸气与灼热金属反应转化为氢气,采用的金属有钨、钙、镁、铁、锌、铀等。为了避免动力学同位素效应的影响,要求能百分之百地转化。其中以在 400—600℃ 用铀屑转化最为理想。已有附有铀转化管的质谱进样装置,可用水蒸气向质谱计进样。金属分解法也可用于 NH_3 , H_2S 等样品的氘分析。

除了化学分解法,还有交换平衡法。令一个水样和少量氘含量相近的氢气在平衡瓶中(在 Pt 的催化作用下)达到同位素交换平衡



或



然后分析氢气中的氘含量；由已知平衡常数值可以计算求得水样中的氘浓度。

(2) 锂同位素分析

用质谱计分析锂同位素时，总是测定质量 7 和 6 的比值。

由于锂没有稳定的挥发性化合物，一般采用固体源。用 LiNO_3 溶液涂在镍片上烘干后镶在加热带旁边即可，但要作蒸气压校正。

$$\sqrt{\frac{{}^7\text{LiNO}_3}{{}^6\text{LiNO}_3}} = \sqrt{\frac{79}{78}} = 1.013$$

即在开始时测得的 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比值要比样品中原有比值略低。

(3) 碳同位素分析

一般用 CO_2 作气体源。若分析对象为有机物，则先燃烧生成 CO_2 ，再用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 将 CO_2 吸收，生成 BaCO_3 沉淀。 BaCO_3 沉淀转入微量 CO_2 样品发生器中与磷酸作用生成 CO_2 ， CO_2 除水后用液氮冷冻在样品管中供质谱仪进样。在全部操作过程中要避免空气中的 CO_2 混入。

${}^{13}\text{C}$ 丰度测定通常用 ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ 和 ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ 两峰相比。但由于 ${}^{17}\text{O}$ 和 ${}^{18}\text{O}$ 的存在，需作校正。因为 ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ 与 ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ 两峰叠加，必须由 45 峰中除去 ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的部分。通常是通过 46 峰，即 ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ 峰来计算，即按照天然 ${}^{17}\text{O}$ 和 ${}^{18}\text{O}$ 的丰度比值求出 ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的校正值。

(4) 氮同位素的分析

氮同位素分析用 N_2 作气体源。但样品转化用有机元素分析的 Dumas 法是不适用的，因为混有 NO 气体，干扰了质量数 30 的峰。此外，大气中的氮也容易混入。一般用 Kjeldahl 法将样品中的氮转化为氨，氨用稀盐酸吸收，最后与 NaOBr 反应转化为氮气供质谱进样。

在氮同位素的质谱分析时用 ${}^{14}\text{N}_2^+$ 、 ${}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ 和 ${}^{15}\text{N}_2^+$ 三种离子的质量数为 28、29 和 30 峰。如果同时观察到了 O_2 、 Ar 或 CO_2 的峰，说明有空气混入样品，应作空气氮校正。此外 CO 的存在会产生 ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 和 ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ，干扰 28 和 29 两峰，

(5) 氧同位素分析

氧同位素分析用 CO_2 作气体源。为了把样品中的氧定量, 并且不被污染地转化为 CO_2 , 较好的方法是用 BrF_3 与样品(岩石、矿物、水)反应生成 O_2 (也可用 O_2 进样), C 在灼热的石墨棒上转化成 CO_2 。由于氟化物的腐蚀性, 反应装置用金属镍制作。

对于有机化合物则常在碳上于 N_2 气氛中加热分解成 CO , 再在镍催化剂作用下转为 CO_2 , 或是在 H_2 气氛中热裂分解成水。微量水与盐酸胍反应转化成 CO_2 。

水中氧同位素分析还可以用 CO_2 交换平衡法, 即利用交换反应



测定与水样平衡的 CO_2 中 ^{18}O 浓度计算出水样中的 ^{18}O 浓度。

质谱分析时, 一般用 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 即 44 和 46 峰相比。在精密测定时要注意 46 峰是三种离子 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2^+$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ 的叠加, 必须加以校正。

(6) 铀同位素分析

一般用 UF_6 作气体源。纯 UF_6 为无色针状晶体, 56°C 升华, 较易以气体形式导入质谱计。可直接比较 $^{238}\text{U}^+$ 和 $^{235}\text{U}^+$ 的峰而求得 ^{235}U 的丰度。

(7) 硼同位素分析

可以用 BF_3 作气体源, 或用硼砂作固体源。用 BF_3 为工作物质时, 记忆效应比较严重, 同时 SiF_4 产生的 SiF^+ 离子会发生干扰。

4.2 水的同位素分析^[2-4]

水的同位素分析在整个同位素分析中占有独特地位。这不仅是由于重水生产过程中控制流程的需要, 而且在同位素地球化学以及其他学科中应用氘及重氧作示踪原子的研究工作中都会遇到这一问题。

过去曾试图用基准水和重水的各种物理化学性质的差别来作水的同位素分析,例如测量粘度的差别,蒸气压的差别,蒸气的热导率的差别、冰点的差别、盐类溶解度的差别、声的传播速度的差别等。但这些方法有的测量设备复杂,有的测得数据准确度不高,大都没有实用价值。

水的同位素分析最有实效的是密度法,这个方法不仅仪器设备简单,而且测量精度很高。

4.2.1 密度法分析

1937 年 Longsworth 实验测得在 ± 0.00001 的密度测定误差范围内,轻水和重水混合物是理想溶液。令 d 表密度, m 表分子量, V 表 mole 体积, N 表 mole 分数,并以下标 1 和 2 分别表示 $^1\text{H}_2\text{O}$ 和 D_2O ,则有

$$d_1 = \frac{m_1}{V_1}, \quad d_2 = \frac{m_2}{V_2} \quad (4.8)$$

混合水的密度 d

$$d = \frac{N_1 m_1 + N_2 m_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} \quad (4.9)$$

消去 V_1 和 V_2 后,并以 $1 - N_2$ 代 N_1 , 经整理化简后得到

$$N_2 = \frac{A \cdot \Delta S'_t}{1 - B \cdot \Delta S'_t} \quad (4.10)$$

式中

$$\Delta S'_t = S'_t - 1 = d'_t - 1 + 0.000016 \quad (4.11)$$

$$A = \frac{m_1/m_2}{1 - d'_1/d'_2} \quad (4.12)$$

$$B = \frac{d'_1/d'_2 - m_1/m_2}{1 - d'_1/d'_2} \quad (4.13)$$

由式 (4.12), (4.13), 在 25°C 时有

$$m_1 = 18.014924$$

$$m_2 = 20.027478$$

$$d_1 = 0.997032$$

$$d_2 = 1.10447$$

求得 25℃ 时的计算公式

$$\text{mole \% D}_2\text{O} = \frac{924.70 \Delta S_2^2}{1 - 0.033 \Delta S_2^2} \quad (4.14)$$

测得水样的相对密度 d_2^2 后,由式 (4.11) 换算得 ΔS_2^2 , 由式 (4.14) 即可求得水样的氘浓度。

在不同温度下, A 和 B 值有所不同,如表 4.1 所示。

表 4.1 系数 A 和 B 的值

$t/(\text{°C})$	15	20	25	30	35
A	931.39	927.77	924.70	922.16	919.92
B	0.041	0.036	0.033	0.030	0.028

上述是在氧同位素为正常组成时的计算,当氧同位素组成发生变化时也会对水的密度值有所影响,应加以校正。上述关系对重水也同样正确,仅系数值相应不同。

对于很稀的重水,或是在研究天然水中同位素组成涨落情况时,密度及浓度间成简单的线性关系。式 (4.10) 简化为

$$N_2 = A \cdot \Delta S_2^2 \quad (4.15)$$

或

$$\Delta N = A \Delta d \quad (4.16)$$

式 (4.16) 中 ΔN 是样品水和基准水的同位素浓度差, Δd 是样品水和基准水的密度差。

对于微小的密度差经常用 γ 表示

$$1\gamma = 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

对于氘, $A = 9.3$; 对于 ^{18}O , $A = 8.9$ 。即水样密度增大 1γ , 相当氘浓度增加 9.3ppm 或 ^{18}O 浓度增加 8.9ppm。

测定水样密度的方法主要有比重瓶法、落滴法和浮沉子法。

(1) 比重瓶法是测定物质密度的基本方法之一,也是重水密度法分析中的最基本方法。可以对 0—100% 重水间的任何浓度

进行直接测定,常用来作为其他重水分析方法(如落滴法、红外光谱法和气相色谱法)的基准。

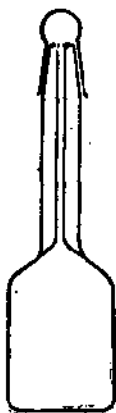


图 4.4 比重瓶

测重水常用的比重瓶的形式如图 4.4。它是用石英玻璃或硬质玻璃制作的,体积一般为 5—30cm³,瓶颈毛细管内径 ~0.5mm。在同一温度下(恒温在 $\pm 0.01^\circ\text{C}$)在瓶中装满基准水样和被测水样分别称量(需进行浮力校正),减去空瓶重量后得到同体积的基准水和样品水的重量,相比而求得 d_r^* 。由式 (4.10) 即可算出水样的同位素浓度。

用 25cm³ 体积的比重瓶测定水样中的氘浓度可以精密到 0.01atom% D。

(2) 落滴法是使一小滴水样在一个互不溶解的有机介质中降落,其降落速度 v 近似地服从 Stokes 定律

$$v = \frac{2gr^2(d - d_0)}{9\eta} \quad (4.17)$$

式中 g 为引力常数, r 为液滴半径, d 为液滴密度, d_0 为介质密度, η 为介质粘度。

选定某种密度略小于水样的介质(常用有 *o*-氟代甲苯、苯甲酸异丁酯和苯甲酸正丁酯),装于介质管中在恒温槽中恒温,此时 d_0 和 η 都是定值。用特制的微量移液管将水样滴入介质,并保持 r 恒定。由式 (4.17) 可知,液滴降落速度 v 将与水样的密度 d 成正比,也即与水样的同位素浓度成正比。测定液滴降落速度(一般测量通过一定距离的介质所需的时间),即可求得水样浓度。

在实际操作时不能用式 (4.17) 计算,而是用比重瓶法配制一系列已知同位素浓度的水样,然后分别测定其降落速度,作图得到上述线性关系的操作曲线。

落滴法要求温度恒定在 $\pm 0.001^\circ$ 以内,一般用于低浓重水 (0~5%D) 分析,精密度可达 0.01atom%D。其优点是用水样量极小 (~0.1cm³),这对于示踪原子研究工作很适用。

(3) 浮沉子法通常用于极稀的重水样品,是研究天然水同位素丰度涨落的主要方法,精细操作时能测准到 $\pm 0.2\gamma$ 。

浮沉子是由石英玻璃或硬质玻璃制成的,形状如图 4.5。其平均密度与水约略相等。

设浮沉子在温度 t_0 时等于基准水的密度,则此时浮沉子可以在水中浮定,既不上升也不下降。此时:



图 4.5 浮沉子

$$\begin{aligned}\text{基准水密度} &= \text{浮沉子密度} \\ &= d_0\end{aligned}$$

在同一温度 t_0 时,样品水的密度为 d ,因含氘量大,所以密度较基准水大 Δd_0 。

$$\text{样品水密度} = d_0 + \Delta d_0$$

这时,浮沉子在样品水中就不能浮定,而要浮起。但升高一些温度后,由于水的热膨胀系数 α_w 大于玻璃的热膨胀系数 α_g ,水样的密度降低比浮沉子快,结果在一个新的温度 t 时,水样的密度和浮沉子的密度相等,这时浮沉子又处于不升不降的浮定状态。因温度变化引起的密度变化关系可表为:

$$\Delta d = (\alpha_w - \alpha_g)\Delta t \quad (4.18)$$

在 Δt 不大时,可以假定 α 值不变,此时

$$\Delta d = \Delta d_0$$

而

$$\Delta t = t - t_0$$

所以,测得浮沉子在基准水中的浮定温度 t_0 和在样品水中的浮定温度 t 后,即可由上述关系求得样品水比基准水的密度增值 Δd_0 ,由之可求出样品水的同位素浓度增值。

在实际操作时并不要求调节温度正好在浮定温度,而是在浮定温度上下的几度内,测定不同温度时浮沉子上浮或下沉的速度,用作图法求得速度为 0 时的浮定温度。

浮沉子法要求恒温到 $\pm 0.001^\circ$ 。在 25°C 时对于硬质玻璃浮沉子, $(\alpha_w - \alpha_g) = 247\gamma/^\circ$ 。随温度增高此值增大。一般 $\Delta t =$

0.001° , 相当于 $\Delta d = 0.2 \sim 0.3\gamma$, 也相当于 $0.0002\text{atom}\% \text{D}$ 。

由于水的压缩系数比玻璃大, 测定浮定温度时要作压力校正。根据此原理, 可以利用压力变化改变水样密度来进行测定。这样只要恒定一个温度, 以节省测定时间。

用特制的浮沉子, 可以测定极浓重水中的氘含量。

在用密度法进行重水分析时, 水样的纯化是极为重要的。如果水中溶有无机盐类会使密度增大, 溶有气体会使密度减小, 溶有有机物的情况更为复杂。这些杂质在分析前必需仔细除净。

同位素分析用的水样在纯化过程中要特别注意防止同位素分离或被纯化用试剂稀释。如不注意到此点, 同位素分析是没有意义的(在用其他同位素分析方法时也同样要注意此点)。

在分析天然水时, 水样量很大, 可以用简单蒸馏法除去溶解的少量无机盐类, 同时加上微量的 KMnO_4 和 BaO 将有机物氧化掉。为了消除蒸馏时同位素的分馏作用, 蒸馏时要按比例去掉头和尾。当样品量很少或是较浓的重水样品时一般用真空蒸馏法纯化, 收集全部水样。对于含烷烃较多的水样, 如油田水则需通过灼热的氧化铜管处理, 但此时氧同位素组成发生变化。一般是测定水的电导率来估计水样纯度。比重瓶法和落滴法水样电导率应 $< 1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; 浮沉子法要求 $< 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。

4.2.2 水的同位素全分析

对于天然水, 氘和重氧的丰度都会有所涨落。在重水生产过程中, 随着氘的富集重氧也有一定程度的富集。这就提出了对水样中氘和重氧浓度的全面分析的问题。在用密度法分析时, 密度的增值 Δd 是氘的密度增值 Δd_D 和重氧的密度增值 Δd_O 的和, 即

$$\Delta d = \Delta d_D + \Delta d_O \quad (4.19)$$

要想分别测定水样中氘和重氧的浓度就应该分别测定 Δd_D 和 Δd_O ; 或者使 Δd_D 或 Δd_O 为零, 这时测得的 Δd 就等于 Δd_O 或 Δd_D ; 或者用其他方法测定氘或重氧的准确浓度, 然后由密度法测得总增值中扣除。

(1) 分解法 用化学方法把水样分解成氢和氧,再分别与正常同位素组成的氧和氢化合成水。分解的方法可以用电解法,但氘的分离系数大,电解不完全时会带来较大误差。较常用的方法是用金属分解水样。例如使样品水蒸气通过 450—500℃ 的铁粉管,这时样品水中的氧与铁生成 Fe_3O_4 ,而分解产生的氢可以通过灼热的 CuO 管(氧为正常组成)再烧成水(供测氘浓度用)。再用正常氢还原生成的 Fe_3O_4 ,就得到氢正常的水(供测重氧浓度用)。

(2) 平衡法 利用同位素交换反应使水样中的氢或氧同位素组成之一正常化,由未正常化前的总增值和正常化后的单一同位素浓度增值之差可求得被正常化的同位素组成。

可以用 NH_3 、 H_2S 和 H_2 与水样交换使氢正常化, H_2 - H_2O 交换需用催化剂。

可以用 CO_2 或 SO_2 通过水样交换使氧正常化,也可以用氧(或空气)和水样蒸气通过灼热的 CuO 或 MnO_2 进行催化交换。在使氧正常化时,由于空气和基准水的氧同位素组成不同,要作 Dole 校正

(3) 两种常数法 测定水样的两种常数,如密度和折射率。设样品水与基准水间的密度差值为 Δd ,折射率差值为 Δn , x 和 y 分别为水样中 D_2O 和 H_2^{18}O 的浓度(mole 分数)。则可用下列方程组求得 D 和 ^{18}O 浓度(25℃):

$$\begin{cases} \Delta d = 0.10774x + 0.11264y \\ \Delta n = 0.00457x - 0.00034y \end{cases} \quad (4.20)$$

(4) 成品重水的分析 成品重水的浓度要求在 99.8%D 以上。由于在重水生产过程中 ^{18}O 也有富集,必须进行全分析。成品重水分析的标准方法是用比重瓶测得 D 和 ^{18}O 的总浓度;用质谱法测定水样的 ^{18}O 浓度,由二值之差求得 D 的真实浓度。

4.2.3 水的红外光谱分析

如 3.1.2 介绍,因同位素取代而引起水分子振动能级的位移。分子的红外吸收光谱即由振动能级跃迁时吸收了相应的红外光而

产生的。表 4.1 列出了 H_2O 、 HDO 和 D_2O 的红外基本吸收带的

表 4.1 水同位素分子的红外吸收带

振动方式	H_2O			HDO			D_2O		
	峰顶位置 (cm^{-1})	ε ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	半宽度 (cm^{-1})	峰顶位置 (cm^{-1})	ε ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	半宽度 (cm^{-1})	峰顶位置 (cm^{-1})	ε ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	半宽度 (cm^{-1})
ν_1	1645	20.8	75	1460	20.7	—	1215	16.1	60
ν_2	3280	54.5	—	2500	41.4	185	2450	55.2	—
ν_3	3400	62.7	—	3410	62.5	265	2540	59.8	—

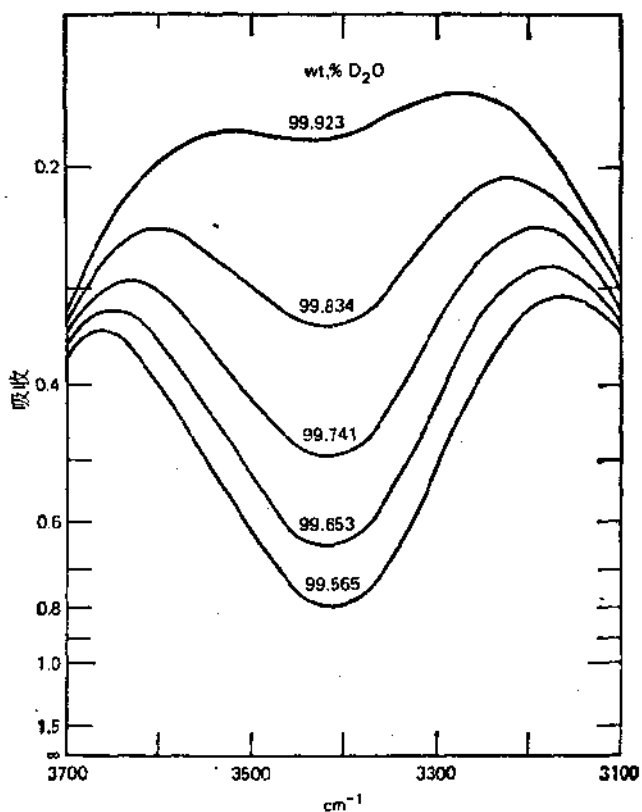


图 4.6 高浓重水的红外吸收光谱

频率位置、谱带强度 (ϵ , mole 消光系数) 和谱带半宽度。

在用红外光谱法分析高浓重水时 (只有 D_2O 和 HDO) 一般选用波长为 $3\mu m$ 附近的波段。这时 HDO 的 ν_1 吸收峰顶在 $2.93\mu m$ 处, 而 D_2O 在相应位置为一吸收谷。利用此差别可以测定高浓重水中的微量 HDO 。图 4.6 为不同浓度的高浓重水的红外吸收光谱。

在实际工作中可以采用 $3\mu m$ 附近的单色红外分析器, 测定已知氘浓度的标准水样的吸光率, 制定操作曲线, 再用来测定未知重水样品中的氘浓度。在这波段范围内 ^{18}O 浓度的变化不发生干扰。此法适用于高浓重水中的微量氘的分析。

4.3 其他分析方法^[4,6,7]

4.3.1 光谱分析

关于在光谱中的同位素效应在 3.1.2 中已经讨论过。由于分子光谱中的同位素位移相当大, 用中型色散的光谱仪就很容易观测到。早在 1924—1929 年用分子光谱法就发现了 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{17}O 和 ^{18}O 的存在, 这在当时的质谱仪器上是还难以观测到的。利用分子光谱法给出了最早的氧同位素分布的数据。1931 年利用原子光谱发现了 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl , 还发现了 ^{204}Pb 。1932 年用原子光谱发现了 D 。用光谱法分析同位素的组成在许多情况下与质谱数据符合得很好。

用光谱法作同位素分析时, 是将不同同位素相应的谱线强度 I 对比。当光源中没有自吸收时, 两个同位素谱线强度比的公式为

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\alpha_1 x_1}{\alpha_2 x_2} \quad (4.21)$$

式中 x_1 和 x_2 分别为两个同位素的浓度, α 为系数。在一般情况下, 对于轻元素的同位素来说 α 值略有差别, 对于重元素的同位素来说, 可以认为 $\alpha_1 = \alpha_2$ 。例如对于 ^{235}U 和 ^{238}U , 在 $4244.4 \text{ \AA}$ 谱线,

$\alpha_1/\alpha_2 = 0.99992$, 对于H和D, 在 $6564.7 \text{ \AA}$ 谱线, $\alpha_1/\alpha_2 = 0.99892$.

(I) 氘 将氢气样品充入放电管作光源, 对比 $H_\alpha(6564.686 \text{ \AA})$ 和 $D_\alpha(6562.899 \text{ \AA})$ 谱线强度. 在氘含量为 90% 时, 平均绝对误差为 $\pm 0.35\%$.

用水蒸气充入放电管 (0.1—1mmHg), 作高频放电, 水分子电离和解离为各种离子, 其中以H和D的 Balmer 系谱线最为突出. 使用高分辨本领的光栅, 应用光电倍增器接收记录谱线强度. 选用 $H_\beta(4862.730 \text{ \AA})$ 和 $D_\beta(4861.407 \text{ \AA})$ 对比, 分析 0.01%—99.8% 的重水得到很高的精确度. 在 99.8% 时测准到 0.002%, 在 0.01% 时, 测准到 0.0002%, 可与质谱法相比. 此法的优点是不用将水样转化为氢样, 也可以不考虑水样的纯化问题.

(2) 锂同位素 锂同位素的光谱分析一般用 Li_2SO_4 作样品. 利用原子光谱时采用 $\text{LiI}(6707.8 \text{ \AA})$, 同位素位移为 $0.160 \text{ \AA}$.

利用分子光谱时是将 Li_2SO_4 样品在石墨电极间直流电弧放电, 同时在电极间通 H_2 气氛. 测量生成的 LiH 的电子跃迁谱线 $^6\text{LiH}(4002.12 \text{ \AA})$ 和 $^7\text{LiH}(4001.7 \text{ \AA})$ 的强度对比.

(3) 氮同位素 ^{15}N 的分析最方便是用光谱法, 已有 ^{15}N 分析的专门光谱仪生产.

氮的三种同位素分子的分子光谱带头波长如表 4.2.

表 4.2 氮同位素分子光谱波长

V 的跃迁 ¹⁾	$1 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 1$	$2 \rightarrow 1$
$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	$3159 \text{ \AA}$	$3577 \text{ \AA}$	$2977 \text{ \AA}$
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	$3162 \text{ \AA}$	$3573 \text{ \AA}$	$2983 \text{ \AA}$
$^{15}\text{N}^{15}\text{N}$	$3165 \text{ \AA}$	$3564 \text{ \AA}$	$2989 \text{ \AA}$
同位素位移	$3 \text{ \AA}$	$4 \text{ \AA}$	$6 \text{ \AA}$

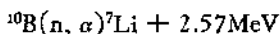
¹⁾ V 为振动能级.

由于同位素位移较大, 测定较容易. 在 ^{15}N 浓度不高时, 只用 $^{14}\text{N}_2$ 和 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 两种分子带头的光强度比即可直接得出此两种分子的浓度比.

(4) 铀同位素 以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液涂在阳极上, 用碳极电弧激发。选用 ^{235}U 4244.126 Å 和 ^{238}U 4244.372 Å 作分析线, 同位素位移 0.14 Å。要用大型光栅摄谱。

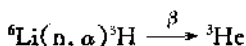
4.3.2 中子活化分析

^{10}B 被中子照射后, 会发生下列核反应

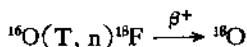


可以用闪烁法计数产生的 α 粒子, 也可以用火焰光度法测定生成的 ^7Li 的量, 从而求出 ^{10}B 的含量。一般是用已知 ^{10}B 浓度的标准样品作操作曲线, 然后用来测定未知样品中 ^{10}B 的浓度。

^6Li 的中子活化分析的核反应是

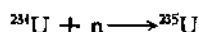
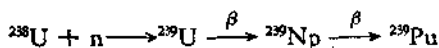


由于 ^3H 的半衰期为 12.46 年, β 射线能量弱, 因此使 ^3H 和水溶液中的 ^{16}O 反应



^{18}F 的 β^+ 放射半衰期仅 112 分, 可以通过测量 β^+ 放射性强度而求出样品中的 ^6Li 浓度。

^{235}U 的分析也常用中子活化分析。天然铀是三种同位素的混合物: ^{238}U (99.274%), ^{235}U (0.72%), ^{234}U (0.0061%)。将铀样品放在原子堆中用慢中子照射, 结果是:



在这几个核反应中, 由 ^{234}U 生成的 ^{235}U 可忽略不计。根据裂变产物的分析可以测定 ^{235}U 的含量。一般是测量 ^{140}Ba 的量, 因为 ^{140}Ba 的裂变产率高 (6.2%), 其半衰期为 12.8 天。

4.3.3 气相色谱分析

早在 1934 年 Farkas 兄弟就曾用静态热导测定法研究了氢的

同位素分子及正、仲氢和氘。到了五十年代末，气相色谱开始发展，普遍采用热导池作鉴定器。同时也发展了氢和氘的气相色谱分离和分析技术。曾经用长 30m、内径 0.1mm 的玻璃毛细管柱，在液氮温度 (77.4K) 下，以 He 为载气，得到氢同位素及其正、仲异构分子的精细结构色谱，如图 4.7 所示。

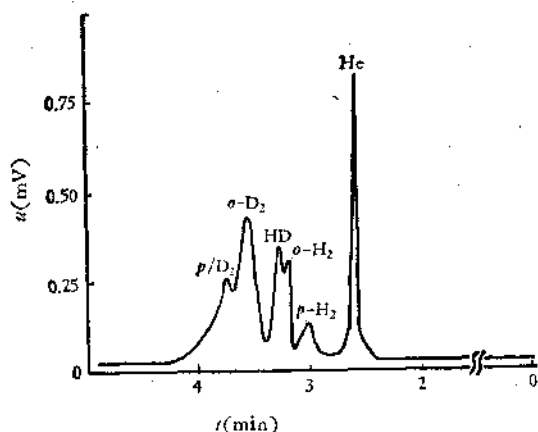


图 4.7 氢氘色谱的精细结构

气相色谱法可以用于氢氘分析，快速而灵敏，可测定全部浓度的氘含量。在实际操作时不必用 He 作载气，而用普通氢作载气，用室温下的分子筛柱，可以得到 HD 和 D₂ 两个峰，在低浓度时只有 HD 一个峰。由于没有 H₂ 峰相比较，需用已知浓度样品作标准，采用定体积进样，由 HD 峰高求得样品中的氘浓度。

在高浓度样品时，由 HD 峰高求得样品中的氢含量。在测量天然浓度附近的样品时，需用高灵敏度热导检定器，并应测得载气 H₂ 中氘的准确含量（可用无氘氢标定，出负峰），在接近 100% D 的样品分析时，测量精度可达 $\pm 0.005\% \text{D}$ 。对浓度 0.1% D 以下的样品，精度可达 $\pm 0.001\% \text{D}$ 。

气相色谱法可用于水样中的氘分析，但需将水样转化为氢气样品，转化方法与质谱用样品的转化方法相同。

4.3.4 核磁共振分析

不同的同位素核的磁矩不同(见表 3.9)。当核在射频辐射场中符合下列关系时

$$\hbar\omega = g\mu_0 H \quad (4.22)$$

就会吸收能量。被吸收的射频功率,可以测量出来。(4.22) 式中, $\hbar = h/2\pi$ 为 Planck 常数, ω 为电磁辐射的频率, μ_0 为核磁矩, H 为磁场强度, g 为常数。显然,不同磁矩的同位素核的磁共振频率不同,而共振吸收能量大小与核的数量成正比。

用核磁共振法测量浓重水中的微量氢,精密度可达 $\pm 0.01\%$ 。核磁共振法也可用于分析 ^{13}C 、 ^{15}N 等同位素。

参 考 文 献

- [1] I. Kirshenbaum, "Physical Properties and Analysis of Heavy Water", McGraw-Hill (1951).
- [2] 沙登史坦 (А.И. Шатенштейн) 等著,纯冰译,《水的同位素分析》,科学出版社 (1960).
- [3] 张青莲,《重水分析法的研究》,高等教育出版社(1959).
- [4] R. F. Glascock, "Isotopic Gas Analysis for Biochemists", Academic Press (1954).
- [5] C. A. McDowell, "Mass Spectrometry", McGraw-Hill (1963).
- [6] А.И. Бродский, "Химия изотопов" Изд. АН СССР (1957).
- [7] Stelio Villani, "Isotope Separation", ANS(1976).

40.5 热力学同位素效应

5.1 同位素交换反应^[3,4]

5.1.1 同位素浓度表示法

在同位素化学工作中经常要表示某种同位素的浓度，或是某种同位素分子的浓度，常用的有：

(1) 原子分数：在某一组分中或整个体系中某种同位素的 mole 原子数与该元素的总 mole 原子数之比。

(2) 原子百分：以百分数表示的原子分数。

(3) 分子分数：在一种化合物中某一种同位素分子的 mole 分子数与该化合物的总 mole 分子数之比。

(4) 分子百分：以百分数表示的分子分数。

原子分数和原子百分常用来表示某一同位素的总浓度或在不同组分中某一同位素的分布情况。分子分数和分子百分则常用来表示某一种同位素分子的浓度。

例：重水的氘浓度是 50atom%，这表示在水中每 100 个氢（氕和氘）原子中有 50 个氘原子，其原子分数为 $50/100 = 0.5$ 。

在这重水中，如下面将讲到的，各种同位素分子的浓度分别为：

	[H ₂ O]	[HDO]	[D ₂ O]
分子分数	0.25	0.50	0.25
分子百分	25%	50%	25%

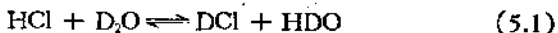
严格地讲，一个重水样品的浓度应该用氘的原子分数或原子百分来表示，而不应该说重水的浓度是 50% 的 D₂O，因为这种表达法没有能说明 HDO 中的氘是否计算在内，但有时一些商品重水标明浓度例如是 99.5%D₂O，这是假定水中的氘全部以 D₂O 形

式存在,这时的数值与原子百分数一致。

在只有一个同位素取代级的同位素分子中,如 HCl 和 DCl , 其分子浓度与原子浓度是一致的。但对于盐酸,因为是氯化氢的水溶液,由于电离平衡的存在,这时只能说重盐酸的氘浓度是多少 $\text{atom}\%$, 而不应说 DCl 的浓度是多少 $\text{mole}\%$ 。因为氘同时存在于水和氯化氢分子中。

5.1.2 同位素交换反应

上面讨论的例子已经涉及到同位素化学中的一个非常重要的问题,这就是同位素交换反应,把氯化氢溶解到重水中,再加热把氯化氢赶出,这时已有一定浓度的氯化氘了,这说明有一部分氘由重水分子中转移到氯化氢分子中去,与此同时,有一部分氘由氯化氢分子中转移到重水分子中去,也就是说在氯化氢的重水溶液中发生下列反应



这反应中,就化学分子来说,没有发生变化,就氢的同位素——氘来说,在分子间彼此交换,这就是同位素交换反应。

同样,把纯重水与普通水混合,这时水中会出现 HDO 分子,这是由于有交换反应



对于同位素交换反应,同样用平衡常数来表示各同位素分子间的平衡浓度的关系,例如对于反应 (5.1) 有

$$K = \frac{[\text{DCl}][\text{HDO}]}{[\text{HCl}][\text{D}_2\text{O}]}$$

对于反应 (5.2) 有

$$K = \frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]}$$

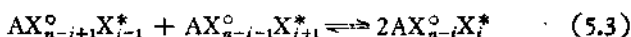
K 为同位素交换反应平衡常数。

5.1.3 同位素交换反应的分类

同位素交换反应可以分为以下几种类型:

(1) 不同取代级的同位素分子间的歧化反应

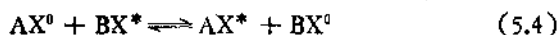
对于 AX_n 型分子, 设 X 有两种不同的同位素 X^0 和 X^* , 则可以生成 $AX_{n-i}^0X_i^*$ ($i=0, \dots, n$) 型同位素分子 $n+1$ 种. 在这 $n+1$ 种同位素分子之间存在着一系列同位素交换反应, 其通式可写作:



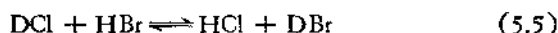
这类交换反应, 叫做同位素分子歧化反应. 例如反应 (5.2), 就是水同位素分子的歧化反应.

(2) 不同分子间的简单同位素交换反应

若有两种分子 AX 和 BX , A 和 B 代表不同的原子或原子团, 而 X 有两种同位素 X^0 和 X^* , 则其间可以发生简单的同位素交换反应

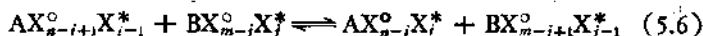


例如:

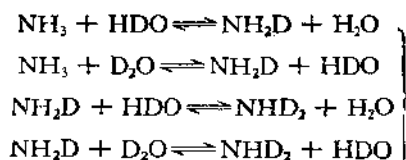


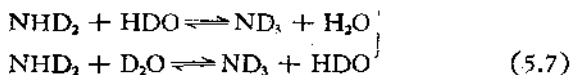
(3) 复杂的同位素交换反应

在不同的分子间进行同位素交换反应, 而每种分子又可以有不同的同位素取代级, 这就使交换反应变得很复杂, 设有 AX_n 和 BX_m 两种分子, 每种分子又因歧化反应而有不同取代级的同位素分子, 结果可能有交换反应



例如 NH_3 和 H_2O 间的氘交换反应, 氨可以有 NH_3, NH_2D, NHD_2 和 ND_3 四种同位素分子, 水则有 H_2O, HDO 和 D_2O 三种同位素分子, 它们之间可以有六个同位素交换反应

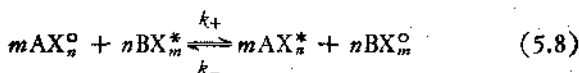




以上讲的是分子中只有一种元素的同位素取代的情形,而且只有两种不同同位素,若是几种元素的同位素同时存在,而且同位素的数目不止两个,则问题就更复杂了。

5.1.4 同位素交换反应的特点

一般说来,同位素交换反应都是可逆的,与普通的化学反应一样,可以用平衡常数 K 来定量地描述同位素交换反应进行的完全程度。例如对于交换反应



k_+ 和 k_- 为正向和逆向反应的速度常数。在达到平衡时正向和逆向反应速度相等,此时

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[\text{AX}_n^{*}]^m [\text{BX}_m^{\circ}]^n}{[\text{AX}_n^{\circ}]^m [\text{BX}_m^{*}]^n} \quad (5.9)$$

要注意,这里用的是达到同位素交换平衡后某一种同位素分子的浓度,不能用同位素在某种分子中的浓度来代替。

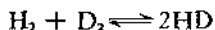
在同位素交换反应中,反应前后的分子数不变,是等分子反应;而且反应前后化学组分不发生变化,只是同位素浓度在化学组分间的重新分配。

同位素交换反应与化学反应不同之处有以下几点:

(1) 除氢以外,所有其它元素的同位素交换,在 0K 时的热效应 Q_0 (等于起始物质和终了物质的零点能之差)几乎等于 0,即

$$Q_0 = \Delta E_0 \approx 0$$

对于氢同位素的交换, Q_0 是可以觉察的,但是也不大,例如反应



的热效应在 0K 时约为 $670\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即比由原子生成 HD 的热效应约小一千倍。

(2) 除了处于低温下的氢分子以外, 大多数分子发生同位素取代时, 没有很大的热焓变化, 由 Kirchhoff 定律

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C_{p,i} - \sum C_{p,f} = \Delta \sum C$$

式中 $\sum C_{p,i}$ 为起始物质的总热焓, $\sum C_{p,f}$ 为终了物质的总热焓, 包括轻元素在内的 $\Delta \sum C$ 都非常小, 所以大多数情况下, 可以近似地认为反应热效应

$$Q_r = 0$$

(3) 所有同位素交换反应的热效应非常小, 要比元素的化学反应的热效应小 2—4 个数量级, 因此, 所有同位素交换反应实际上基本上是恒温进行的, 甚至对 $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ 来说, 室温下, 体系的温度才不过自动增高 6° 。

(4) 由 Van't Hoff 公式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

由于 Q 趋近于 0, 平衡常数 K 随温度变化的趋势就很小, 例如在 $^{13}CO_3^{2-}$ 与 $^{12}CN^-$ 交换中, 当 T 由 273.2K 变到 600K 时, K 只由 1.126 变到 1.03, 对于氢同位素交换反应, 温度系数较大, 但也只有 $0^\circ C$ 以下才显著, 例如当 T 由 298.2K 变到 600K 时, 甚至对于 $H_2 + T_2$ 的交换反应, K 的改变不过由 2.57 变到 3.45 (约为 1.34 倍)。

5.2 等几率分布^[3,4]

如 3.1 所述, 分子的能级是量子化的, 同位素取代后会使分子的能级分布发生变化, 这一量子效应在同位素分子上的表现, 就是同位素效应。在讨论量子化的同位素效应之前, 我们先考虑非量子化的情况, 这时分子的能级是连续的, 对不同的同位素分子来说, 其势能曲线是相同的, 因而不产生同位素效应。这时分子发生同位素取代, 仅与取代的几率有关。同位素可认为是“理想”的, 在同位素分子的各种行为中, 不同同位素分子作用几率是相等的,

5.2.1 等几率浓度和等几率平衡常数

首先讨论第一类同位素交换反应——歧化反应。

设分子 AX_n 中 X 的 n 个位置都是等价的，而且被不同的同位素 X° 和 X^* 取代时也是等价的。设在 AX_n 中 X^* 的总浓度为 x (原子分数)，则 X° 的总浓度为 $(1-x)$ 。又设第 i 级取代分子 $AX_{n-i}^\circ X_i^*$ ($i = 0, 1, \dots, n$) 的浓度为 x_i (分子分数)，则 x_i 等于在 AX_n 分子中 $AX_{n-i}^\circ X_i^*$ 分子出现的几率。

这相当于这样一种情况：在一个装有 X° 和 X^* 两种球的大口袋中取出 n 个球，使这 n 个球中有 $n-i$ 个 X° ， i 个 X^* 的几率。

已知大口袋中两种球的数目比 $X^\circ:X^* = (1-x):x$ ，则取得一个 X° 球的几率为 $(1-x)$ ；取得一个 X^* 球的几率为 x ；依次取得 $(n-i)$ 个 X° 和 i 个 X^* 的几率为 $(1-x)^{n-i}x^i$ ，这实际上只是 $AX_{n-i}^\circ X_i^*$ 分子出现的一种情况。由于 X 的 n 个位置是等价的，因此 $(n-i)$ 个 X° 和 i 个 X^* 的出现次序是无关的。对于 $AX_{n-i}^\circ X_i^*$ 来说，它的不重复排列数是

$$C_n^i = \frac{n!}{(n-i)!i!}$$

按这 C_n^i 种次序取球都可得同样的结果，所以 $AX_{n-i}^\circ X_i^*$ 出现的总几率 x_i 是

$$\begin{aligned} x_i &= C_n^i (1-x)^{n-i} x^i \\ &= \frac{n!}{(n-i)!i!} (1-x)^{n-i} x^i \end{aligned} \quad (5.10)$$

可以用式 (5.10) 计算不同取代级的同位素分子的平衡浓度。例如，当水中的氘浓度为 x (原子分数) 时，则水中 H_2O 、 HDO 和 D_2O 的浓度分别为

$$[H_2O] = \frac{2!}{2!0!} (1-x)^2 \cdot x^0 = (1-x)^2 \quad (\text{分子分数})$$

$$[\text{HDO}] = \frac{2!}{1!1!} (1-x)^1 x^1 = 2x(1-x) \quad (\text{分子分数})$$

$$[\text{D}_2\text{O}] = \frac{2!}{0!2!} (1-x)^0 x^2 = x^2 \quad (\text{分子分数})$$

又例如, 当氘浓度为 x (原子分数) 时, 氮的各种同位素分子 NH_3 , NH_2D , NHD_2 和 ND_3 的浓度分别为:

$$[\text{NH}_3] = (1-x)^3 \quad (\text{分子分数})$$

$$[\text{NH}_2\text{D}] = 3x(1-x)^2 \quad (\text{分子分数})$$

$$[\text{NHD}_2] = 3x^2(1-x) \quad (\text{分子分数})$$

$$[\text{ND}_3] = x^3 \quad (\text{分子分数})$$

由上述计算可见, 在同位素浓度变化时, 各同位素分子的浓度也随之变化, 如图 5.1, 图 5.2。当同位素浓度 x 很小时, 实际上只有一级取代同位素分子存在, 一些中间取代级的同位素分子的浓度在一定的同位素浓度时有一个最大值, 例如, 对于 HDO 在氘浓度为 50atom% 时浓度最大(0.5 分子分数)。

应用式 (5.10) 求得同位素分子的浓度名叫等几率浓度, 由之我们也不难求出歧化反应的平衡常数, 例如, 从水的歧化反应 (5.2) 我们可以求得

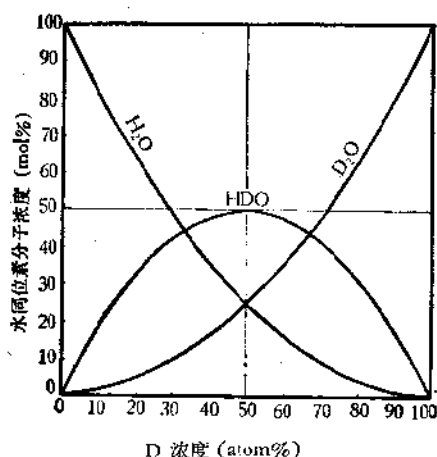


图 5.1 水同位素分子浓度分布

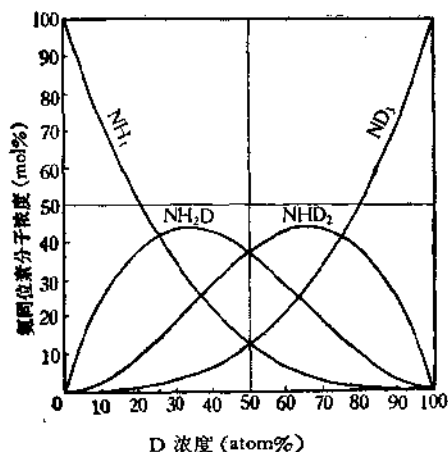


图 5.2 氮同位素分子浓度分布

$$K_{\infty} = \frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} = \frac{[2x(1-x)]^2}{(1-x)^2 \cdot x^2} = 4 \quad (5.11)$$

K_{∞} 表示由等几率浓度求得的平衡常数,叫等几率平衡常数。对于反应 (5.3) 我们不难求得

$$K_{\infty} = \frac{(n-i+1)(i+1)}{(n-i)i} \quad (5.12)$$

实际上,同位素分布是偏离等几率分布的。例如水的歧化反应 (5.2), $K_{\infty} = 4$ 。实际上在 25℃ 时 $K = 3.76 \pm 0.02$, 这是因为 D 和 H 在取代时的行为并不是完全相等的,而是有较大的量子效应。对于氢以外元素的同位素在歧化反应中可以认为是符合等几率分布的。

在应用等几率分布关系式 (5.10) 时, 还要注意假设的前提, 即 x 在分子 AX_n 中的 n 个位置的几率是相等的, 如果不是这样, 就不能用这个关系。例如, 对于 CH_4 可以用, 但对于 CH_3OH 中的四个氢就不能用。再如对于苯 C_6H_6 中的六个氢虽然是等价的, 而排列次序又是固定的, 这时我们可以用等几率分布求出 $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ 的浓度, 但这是包括 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ 和 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ 三种同位素异构分子的总浓度。

5.2.2 平衡常数和分离系数

现在把等几率分布的观点应用到复杂的同位素交换反应上, 如反应 (5.6)



设达到同位素交换平衡时, X^{*} 在 AX_n 分子中的浓度为 x (原子分数), 在 BX_m 分子中为 y (原子分数)。由式 (5.10)

$$[AX_{n-i+1}^{\circ}X_{i-1}^{*}] = \frac{n!}{(n-i+1)!(i-1)!} x^{i-1}(1-x)^{n-i+1}$$

$$[BX_{m-j}^{\circ}X_j^{*}] = \frac{m!}{(m-j)!j!} y^j(1-y)^{m-j}$$

$$[AX_{n-i}^{\circ}X_i^{*}] = \frac{n!}{(n-i)!i!} x^i(1-x)^{n-i}$$

$$[BX_{m-j+1}^{\circ}X_{j-1}^{*}] = \frac{m!}{(m-j+1)!(j-1)!} y^{j-1}(1-y)^{m-j+1}$$

交换反应式 (5.6) 的平衡常数

$$\begin{aligned} K &= \frac{[AX_{n-i}^{\circ}X_i^{*}][BX_{m-j+1}^{\circ}X_{j-1}^{*}]}{[AX_{n-i+1}^{\circ}X_{i-1}^{*}][BX_{m-j}^{\circ}X_j^{*}]} \\ &= \frac{(n-i+1)j}{(m-j+1)i} \cdot \frac{x(1-y)}{(1-x)y} \end{aligned} \quad (5.13)$$

这是假定在同一种分子中不同的同位素分子是按等几率分布而得到的结果。

现在进一步假定 X° 和 X^{*} 在 AX_n 和 BX_m 分子中的行为是一样的, 即在不同的分子间分布的几率也是相等的, 这时将有 $x = y$, 而式 (5.13) 变为

$$K_{\infty} = \frac{(n-i+1)j}{(m-j+1)i} \quad (5.14)$$

式 (5.14) 表达的平衡常数就是等几率平衡常数, 这关系在什么状态下成立呢? 只有在温度极高时, AX_n 和 BX_m 分子的能级分布差越来越小, 直到 $T \rightarrow \infty$ 时, 才有 $x = y$ 。 $x = y$ 也是同位素效应的结果。

下面我们定义分离系数 α 为:

$$\alpha = \frac{x}{(1-x)} \bigg/ \frac{y}{(1-y)} \quad (5.15)$$

由式 (5.13), (5.14) 和 (5.15) 得到

$$K = K_{\infty} \alpha$$

$$\alpha = \frac{K}{K_{\infty}} \quad (5.16)$$

由式 (5.16) 可见 α 表示反应 (5.6) 偏离等几率分布的大小, 也就是表示同位素效应的大小, 同位素效应的大小取决于 α 偏离于 1 的程度。

对于大多数简单的同位素交换反应, $K_{\infty} = 1$, 这时 $K = \alpha$, 这就容易引起误会, 认为 K 是同位素效应大小的量度。实际不然, 在更多的情况下, $K_{\infty} \neq 1$, 这时 $K \neq \alpha$, 而 K 偏离 1 不一定表示有同位素效应(即 $\alpha \neq 1$)。

举例来说, 对于交换反应



在 HCN 中 ${}^{13}\text{C}$ 的原子分数

$$x = \frac{[\text{H}^{13}\text{CN}]}{[\text{H}^{12}\text{CN}] + [\text{H}^{13}\text{CN}]}$$

在 CN^- 中 ${}^{13}\text{C}$ 的原子分数

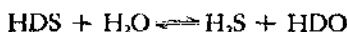
$$y = \frac{[{}^{13}\text{CN}^-]}{[{}^{12}\text{CN}^-] + [{}^{13}\text{CN}^-]}$$

分离系数 α

$$\alpha = \frac{\left(\frac{x}{1-x}\right)}{\left(\frac{y}{1-y}\right)} = \frac{\frac{[\text{H}^{13}\text{CN}]}{[\text{H}^{12}\text{CN}]}}{\frac{[{}^{13}\text{CN}^-]}{[{}^{12}\text{CN}^-]}} = K$$

在这时 $K = \alpha$ 。

对于交换反应



在水中氘的原子分数

$$x = \frac{2[D_2O] + [HDO]}{2[H_2O] + 2[HDO] + 2[D_2O]}$$

在硫化氢中氘的原子分数

$$y = \frac{2[D_2S] + [HDS]}{2[H_2S] + 2[HDS] + 2[D_2S]}$$

分离系数 α

$$\alpha = \frac{\left(\frac{x}{1-x}\right)}{\left(\frac{y}{1-y}\right)} = \frac{\frac{2[D_2O] + [HDO]}{2[H_2O] + [HDO]}}{\frac{2[D_2S] + [HDS]}{2[H_2S] + [HDO]}}$$

这时 $\alpha \approx K$, 只是在氘含量极小时,

$$[D_2O] \ll [HDO], [HDO] \ll [H_2O],$$

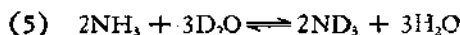
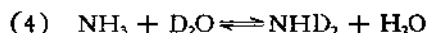
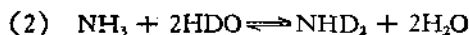
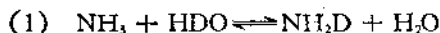
$$[D_2S] \ll [HDS], [HDS] \ll [H_2S],$$

这时 $\alpha \approx K$.

由以上两例可见,平衡常数是对某一个给定反应而言,指出各组分在平衡时的浓度分布关系;分离系数则是对某一个分离过程而言,指出把一个体系分离为两部分时,同位素浓度分布的比例关系,这分离过程可以是一个同位素交换反应的两个化学组分,也可以包括几个反应。

对于复杂的同位素交换反应, α 与 K 和 K_∞ 还不是式 (5.16) 的简单关系,其间还有一个指数幂的关系. 下面我们通过水和氨之间氘的交换反应来进一步说明这个关系。

水有三种同位素分子,氨有四种同位素分子,它们之间可以有一系列的同位素交换反应. 我们举五个反应为例:



设氨中氘含量为 x , 水中氘含量为 y , 并假定在水和氨中氘的分布都是等几率分布。

对于反应(1), 只有一个同位素原子参加交换

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{NH}_2\text{D}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_3][\text{HDO}]} \\ &= \frac{3x(1-x)^2(1-y)^2}{(1-x)^3 \cdot 2y(1-y)} \\ &= \frac{3}{2} \left(\frac{x}{1-x} \right) / \left(\frac{y}{1-y} \right) \end{aligned}$$

当 $x = y$ 时

$$\begin{cases} K_{1\infty} = \frac{3}{2} \\ K_1 = K_{1\infty}\alpha, \quad \alpha = K_1/K_{1\infty} \end{cases}$$

对于反应(2), 有二个同位素原子参加交换

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[\text{NHD}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_3][\text{HDO}]^2} \\ &= \frac{3x^2(1-x)[(1-y)^2]^2}{(1-x)^3[2y(1-y)]^2} \\ &= \frac{3}{4} \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 / \left(\frac{y}{1-y} \right)^2 \\ &= \frac{3}{4} \left[\left(\frac{x}{1-x} \right) / \left(\frac{y}{1-y} \right) \right]^2 \end{aligned}$$

当 $x = y$ 时

$$\begin{aligned} K_{2\infty} &= \frac{3}{4} \\ K_2 &= K_{2\infty}\alpha^2, \quad \alpha = \left(\frac{K_2}{K_{2\infty}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

对于反应(3), 有三个同位素原子参加交换, 可以求得

$$K_{3\infty} = \frac{1}{8}$$

$$K_3 = K_{300}\alpha^3 \quad \alpha = \left(\frac{K_3}{K_{300}}\right)^{1/3}$$

对于反应(4), 有两个同位素原子参加交换, 可以求得

$$K_{400} = 3$$

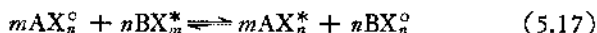
$$K_4 = K_{400}\alpha^2, \quad \alpha = \left(\frac{K_4}{K_{400}}\right)^{1/2}$$

对于反应(5), 有六个同位素原子参加交换, 可以求得

$$K_{500} = 1$$

$$K_5 = K_{500}\alpha^6, \quad \alpha = \left(\frac{K_5}{K_{500}}\right)^{1/6}$$

由上例不难推出, 对于有 mn 个原子交换的反应

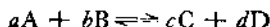


$$\alpha = \left(\frac{K}{K_{\infty}}\right)^{1/mn} \quad (5.18)$$

式(5.18)是在理想情况下同位素交换反应的 α 和 K 、 K_{∞} 的基本关系式。

由上例可见对于某一个反应来说, K 可以偏离 1 很大, 但这不足以说明 α 很大, 例如对于反应(3), 如果 $K_3 = 1/8$, 由于 $K_{300} = 1/8$, $\alpha = 1$, 即没有同位素效应。另外在式(5.18), α 是 K/K_{∞} 的 $1/mn$ 次幂, 但这并不是说 mn 就是式(5.17)交换反应中反应分子前系数 m 和 n 的乘积, mn 是该反应中交换的原子数, 例如对于反应(4)虽然水和氨的分子前系数都是 1, 而反应中却交换了两个原子, 所以 α 是 K/K_{∞} 的 $1/2$ 次幂。

等几率平衡常数 K_{∞} 还可以由参加反应的分子的对称数 S (symmetry number) 来求算。设有交换反应



则

$$K_{\infty} = \frac{S_A^a S_B^b}{S_C^c S_D^d} \quad (5.19)$$

这里 S_A , S_B , S_C , S_D 分别为分子 A, B, C, D 的对称数。

例如对上列反应 (1)

$$S_{\text{NH}_3} = 3, \quad S_{\text{HDO}} = 1, \quad S_{\text{NH}_2\text{D}} = 1, \quad S_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

$$K_\infty = \frac{S_{\text{NH}_3} S_{\text{HDO}}}{S_{\text{NH}_2} S_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3 \times 1}{1 \times 2} = \frac{3}{2}$$

反应 (2), $S_{\text{NHD}_2} = 1$

$$K_\infty = \frac{S_{\text{NH}_3} S_{\text{HDO}}^2}{S_{\text{NHD}_2} S_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{3 \times 1^2}{1 \times 2^2} = \frac{3}{4}$$

对于反应



$$S_{\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}} = 1, \quad S_{\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}} = 6$$

$$S_{\text{C}^{16}\text{O}_2} = 2, \quad S_{\text{C}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}^{2-}} = 2$$

$$K_\infty = \frac{1 \times 6}{2 \times 2} = \frac{3}{2}$$

在这里注意分子对称数与分子构型的关系, 与反应 (1) 相比较, $S_{\text{NH}_3} = 3$, 但 $S_{\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}} = 6$, 这是由于 NH_3 为三角锥, 只有一个三重轴, 而 $\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$ 为正三角形 (C 在三角形中心), 有三个二重轴. 由于分子构型不同, NH_2D 没有对称轴 ($S = 1$), 而 $\text{C}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}^{2-}$ 则有一个二重轴 ($S = 2$).

对于不同氘取代级的甲烷分子, 其对称数 $S_{\text{CH}_4} = S_{\text{CD}_4} = 12$ (四个三重轴), $S_{\text{CH}_3\text{D}} = S_{\text{CHD}_3} = 3$, $S_{\text{CH}_2\text{D}_2} = 2$.

对于不同氘取代级的苯同位素分子及同位素异构分子的对称数情况,

$$S_{\text{C}_6\text{H}_6} = S_{\text{C}_6\text{D}_6} = 12 \text{ (六个二重轴)}$$

$$S_{\text{C}_6\text{H}_5\text{D}} = S_{\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2} = 2$$

$$S_{o-\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2} = S_{m-\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2} = S_{o-\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4} = S_{m-\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4} = 2$$

$$S_{p-\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2} = S_{p-\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4} = 4$$

$$S_{1, 3, 5-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3} = 6$$

$$S_{1, 2, 4-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3} = 2$$

$$S_{1, 2, 6-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3} = 1$$

利用对称数可以求出氘代苯在等几率分布时各种同位素异构

分子的浓度比例关系 (S 值的倒数比例关系)。例如二氘代苯的三种同位素异构体的浓度比

$$\begin{aligned} & [o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2] : [m\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2] : [p\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2] \\ &= \frac{1}{S_o} : \frac{1}{S_m} : \frac{1}{S_p} \\ &= \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{4} = 2:2:1 \end{aligned}$$

在实际工作中,往往不能将纯的化学组分理想分离,而只是将一个体系分离为两部分,这时就有更广义的分离系数的定义。

如果能够(用物理方法或化学方法)把一个体系分成 A 和 B 两部分(不一定是纯化学组分),对于同位素 X^o 和 X^* 来说,分离系数 α 的定义是在 A 部分中两同位素的浓度比对在 B 部分中两同位素的浓度比,即

$$\alpha = \left(\frac{X^*}{X^o} \right)_A / \left(\frac{X^*}{X^o} \right)_B$$

设 x 和 y 分别表示在 A 和 B 两部分中同位素 X^* 的浓度(原子分数)。则

$$x = \left(\frac{X^*}{X^o + X^*} \right)_A, \quad y = \left(\frac{X^*}{X^o + X^*} \right)_B$$

而

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(\frac{X^*}{X^o} \right)_A / \left(\frac{X^*}{X^o} \right)_B \\ &= \left(\frac{x}{1-x} \right) / \left(\frac{y}{1-y} \right) \end{aligned} \quad (5.20)$$

5.2.3 偏离等几率分布的校正

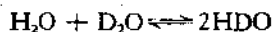
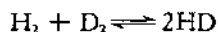
式(5.18)成立的条件是参加交换反应的化学组分内不同取代级的同位素分子服从等几率分布,因此分离系数和取代级无关。严格地讲,这并不完全正确。由于歧化反应也是有同位素效应的,所以实际情况对理想情况是有偏离的。一般说来对重元素的同位

素分子偏离极小,可以认为符合等几率分布。但对氢来说,这偏离就不容忽略了,几种含氢分子歧化反应偏离等几率分布的情况如表 5.1。

表 5.1 含氢分子歧化反应平衡常数

反 应	$K_{25}^{\circ}\text{C}$	K_{∞}	$\delta = \frac{K_{\infty} - K}{K} \times 100$
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$	3.26	4.00	22.7
$\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$	3.76	4.00	6.4
$\text{NH}_3 + \text{ND}_3 \rightleftharpoons 2\text{NHD}_2$	2.90	3.00	3.4
$\text{NH}_3 + \text{NHD}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_2\text{D}$	2.94	3.00	2.0

一般说来,分子质量越大,引起的偏离越小。当需要考虑到同位素分子变种的平衡浓度对等几率分布的偏离时,需要引进修正因子,修正因子的形式因反应而异,对于下列反应



有通式



设 X° 为较轻的同位素, X^* 为较重的同位素,又设 x 为 X^* 的原子分数,则 $(1-x)$ 为 X° 的原子分数,而 x_0 、 x_1 、 x_2 分别表示不同取代级的分子 AX_1° 、 $\text{AX}^{\circ}\text{X}^*$ 和 AX_2^* 的浓度(分子分数), K 为反应平衡常数 ($K_{\infty} = 4$)。这时有

$$x = x_2 + \frac{x_1}{2}, \quad 1 - x = x_0 + \frac{x_1}{2} \quad (5.22)$$

同时

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1 \quad (5.23)$$

而交换反应式 (5.21) 的平衡常数

$$K = \frac{x_1^2}{x_0 x_2} = \frac{x_1^2}{\left(1 - x - \frac{x_1}{2}\right)\left(x - \frac{x_1}{2}\right)} \quad (5.24)$$

将式 (5.22), (5.23) 和 (5.24) 联立共解得*

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= x_{0\infty}(1 + \Delta_0) \\ x_1 &= x_{1\infty}(1 - \Delta_1) \\ x_2 &= x_{2\infty}(1 + \Delta_2) \end{aligned} \right\} \quad (5.25)$$

式中 $x_{0\infty}$, $x_{1\infty}$ 和 $x_{2\infty}$ 为等几率浓度

$$\left. \begin{aligned} x_{0\infty} &= (1 - x)^2 \\ x_{1\infty} &= 2x(1 - x) \\ x_{2\infty} &= x^2 \end{aligned} \right\} \quad (5.26)$$

$\Delta_0, \Delta_1, \Delta_2$ 为校正项

$$\left. \begin{aligned} \Delta_0 &\simeq x^2\delta \\ \Delta_1 &\simeq x(1 - x)\delta \\ \Delta_2 &\simeq (1 - x)^2\delta \end{aligned} \right\} \quad (5.27)$$

式中

$$\delta = \frac{K_{\infty} - K}{K} = \frac{4 - K}{K} \quad (5.28)$$

*由式 (5.22), (5.23) 和 (5.24) 共解得

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{2} x_1^2 + x_1 - x_{1\infty} &= 0 \\ x_1 &= \frac{(1 + 2\delta x_{1\infty})^{1/2} - 1}{\delta} \end{aligned}$$

已知

$$(1 + A)^{1/2} = 1 + \frac{A}{2} - \frac{A^2}{8} + \frac{A^3}{16} - \frac{5}{128} A^4 + \dots$$

$$A^2 < 1$$

∴

$$x_1 = \frac{1}{\delta} \left[\delta x_{1\infty} - \frac{\delta^2 x_{1\infty}^2}{2} + \frac{\delta^3 x_{1\infty}^3}{2} \dots \right]$$

若只取一项,

$$x_1 = x_{1\infty}$$

若取前二项,

$$x_1 = x_{1\infty} \left[1 - \frac{x_{1\infty}}{2} \delta \right] = x_{1\infty} [1 - \Delta_1]$$

校正项对于氢的歧化反应最大, 例如对于 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$, 在 25°C 时 $K = 3.26$, $\delta = 0.227$; 在 $x = 0.5$ 时, $\Delta_0 = \Delta_1 = \Delta_2 \simeq 0.06$, 即 HD 的实际浓度比等几率浓度小 6%, 而 H_2 和 D_2 的实际浓度要比等几率浓度大 6%。

对水的歧化反应, 在 25°C 时 $K = 3.76$, $\delta = 0.064$; 在 $x = 0.5$ 时, $\Delta_0 = \Delta_1 = \Delta_2 \simeq 0.016$, 在水中各同位素分子的实际浓度分布如图 5.3。

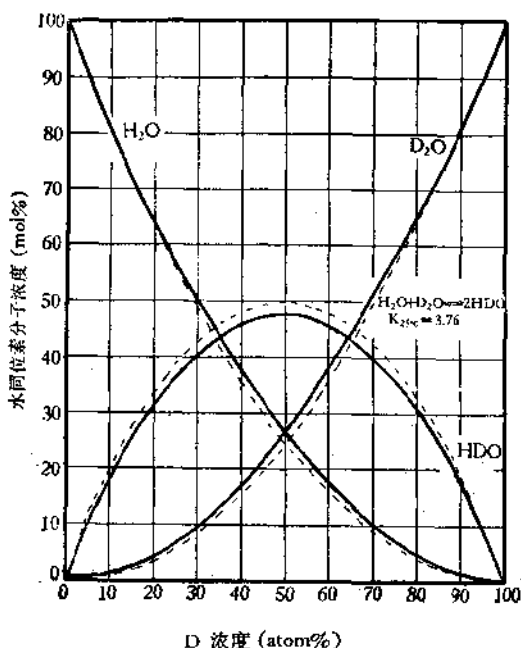
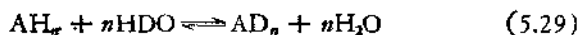


图 5.3 水同位素分子浓度分布
----- 几率浓度 —— 真实浓度

对于某化合物 AH_n 与半重水的交换



在等几率分布时, 由式 (5.18)

$$\alpha = \left(\frac{K}{K_\infty} \right)^{1/n}, \quad K_\infty = \frac{1}{2^n} \quad (5.30)$$

若考虑水的歧化反应的校正, 设 AH_n 中的氘浓度为 x , 水中的氘浓度为 y , 则有

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{x^n [(1-y)^2 (1+y^2\delta)]^n}{(1-x)^n \{2y(1-y)[1-y(1-y)\delta]\}^n} \\
 &= \frac{x^n [(1-y)^2]^n}{(1-x)^n [2y(1-y)]^n} \cdot \frac{[1+y^2\delta]^n}{[1-y(1-y)\delta]^n} \\
 &= K_\infty \alpha^n \left[\frac{1+y^2\delta}{1-y(1-y)\delta} \right]^n \\
 \alpha &= \left(\frac{K}{K_\infty} \right)^{1/n} \left[\frac{1-y(1-y)\delta}{1+y^2\delta} \right] \\
 &= \left(\frac{K}{K_\infty} \right)^{1/n} \varphi(y)
 \end{aligned} \tag{5.31}$$

$$\begin{aligned}
 \varphi(y) &= \frac{1-y(1-y)\delta}{1+y^2\delta} = 1 - \frac{\delta y}{1+\delta y^2} \simeq 1 - \delta y \\
 \alpha &= \left(\frac{K}{K_\infty} \right)^{1/n} (1 - \delta y)
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

由此可见, 分离系数 α 实际上并不是常数, 而是同位素浓度的函数。在 y 很小时 $\varphi(y) \simeq 1$, 但当 y 增大时, 对氢来说最大可校正到 23%, 对水来说最大可校正到 6.4%, 这种校正在进行同位素分离时必须考虑。

5.3 同位素交换反应平衡常数的统计力学计算^[1,3]

5.3.1 Boltzmann 分布定律

在容积为 V 、温度为 T 、分子数为 N ($N > 10^{24}$), 总能量为 E 的孤立平衡体系内, 分子可能存在的能级为

$$E_1, E_2, E_3, \dots, E_i, \dots$$

处在相应能级的分子数为

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$$

在孤立体系中, 应满足

$$\sum n_i = N$$

$$\sum n_i E_i = E$$

Boltzmann 证明,此体系处于平衡状态时,其最可几分布为

$$n_1:n_2:n_3:\cdots:n_i:\cdots$$

$$= e^{-E_1/kT}:e^{-E_2/kT}:e^{-E_3/kT}:\cdots:e^{-E_i/kT}:\cdots \quad (5.33)$$

当能级有简并时,相应能级的简并数 g (或称统计权重)为

$$g_1, g_2, g_3, \cdots, g_i, \cdots$$

在这时,平衡分布为

$$n_1:n_2:n_3:\cdots:n_i:\cdots$$

$$= g_1 e^{-E_1/kT}:g_2 e^{-E_2/kT}:g_3 e^{-E_3/kT}:\cdots:g_i e^{-E_i/kT}:\cdots \quad (5.34)$$

这种分布名叫 Boltzmann 分布。它是平衡状态的分布,也是最可几的分布。即分布在能级 E_i 上的分子数(或 E_i 能级的分布数) n_i 与能级 E_i 的简并数 g_i 和相应的 Boltzmann 分布因子 $e^{-E_i/kT}$ 的乘积成正比

$$n_i = \lambda g_i e^{-E_i/kT}$$

k 为 Boltzmann 常数,

$$k = \frac{R}{N} = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

比例常数 λ 为活动度,在 T 固定时为定值。

实际上 n_i 的绝对值并不重要,需要知道的是分布的相对值,即

$$f_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

$$= \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kT}} \quad (5.35)$$

式中分母部分是非常重要的,定义

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (5.36)$$

Q 名叫“状态和”或“配分函数”。它是表征体系内分子微观状态总

和的一个物理量。

在统计热力学中,可以用配分函数表达各种热力学函数。对于由 N 个分子组成的理想气体,其自由能 F^0 与配分函数 Q 有以下关系

$$F^0 = -RT \ln \frac{Q}{N} \quad (5.37)$$

对于气体反应



的平衡常数 K_p , 由热力学有

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_p \quad (5.39)$$

由式 (5.37)

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= cF_C^0 + dF_D^0 - aF_A^0 - bF_B^0 \\ &= -RT \left[\ln \left(\frac{Q_C}{N} \right)^c + \ln \left(\frac{Q_D}{N} \right)^d \right. \\ &\quad \left. - \ln \left(\frac{Q_A}{N} \right)^a - \ln \left(\frac{Q_B}{N} \right)^b \right] \\ &= -RT \ln \frac{\left(\frac{Q_C}{N} \right)^c \left(\frac{Q_D}{N} \right)^d}{\left(\frac{Q_A}{N} \right)^a \left(\frac{Q_B}{N} \right)^b} \end{aligned}$$

所以有

$$K_p = \frac{\left(\frac{Q_C}{N} \right)^c \left(\frac{Q_D}{N} \right)^d}{\left(\frac{Q_A}{N} \right)^a \left(\frac{Q_B}{N} \right)^b} \quad (5.40)$$

在我们讨论的同位素交换反应中,其特点是反应前后分子数不变,即 $c + d = a + b$ 。所以对于同位素交换反应平衡常数有

$$K_p = \frac{Q_C^c Q_D^d}{Q_A^a Q_B^b} \quad (5.41)$$

于是同位素交换反应平衡常数的计算最后归结为配分函数 Q 的计算。

5.3.2 配分函数

由式 (5.36) 可见, 计算配分函数时需要知道能量 E_i 和 E_i 能级的统计权重 g_i . 一个分子的内能 E_i 实际上是各种型式能量的总和

$$E_i = E_T + E_R + E_V + E_e + E_N \quad (5.42)$$

式中 E_T 为分子平移运动能量, E_R 为分子转动能量, E_V 为组成分子的原子间振动的能量, E_e 为电子绕核运动的能量, E_N 为核自旋的能量. 所以

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_{Ti}/kT} e^{-E_{Ri}/kT} e^{-E_{Vi}/kT} \cdot e^{-E_{ei}/kT} e^{-E_{Ni}/kT} \quad (5.43)$$

同样可以把统计权重 g 分为各个运动形式

$$g_i = g_{Ti} g_{Ri} g_{Vi} g_{ei} g_{Ni} \quad (5.44)$$

分配开以后有

$$Q = Q_T Q_R Q_V Q_e Q_N \quad (5.45)$$

即配分函数 Q 为各能态配分函数的乘积.

在各项配分函数中, 只是当分子有正、仲异构时才考虑, 核自旋的配分函数 Q_N , 这在 3.2 节中已讨论过, 在一般的同位素交换反应中不予考虑. 由于可以认为同位素取代对分子的电子云结构没有影响, 所以电子的配分函数 Q_e 在同位素交换反应中也可以忽略. 最后起主要作用的是平动、转动和振动的配分函数 Q_T 、 Q_R 和 Q_V .

(1) 平动配分函数 Q_T 分子的能量都是量子化的, 平动能量也不例外. 但是平动能量的量子是非常小的, 可以看作是连续的, 而其统计权重 $g_T = 1$. 所以 Q_T 可以由积分求得

$$Q_T = \sum_{i=0}^{\infty} g_T e^{-E_{Ti}/kT} = \int_0^{\infty} e^{-E_{Ti}/kT} dn \quad (5.46)$$

式中 dn 为在 dE 间隔内的能级数.

已知边长为 a 的立方匣中, 每个自由度上粒子的平动能量为

$$E_T = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m} \quad (5.47)$$

式中 h 为 Planck 常数, m 为粒子质量, n 为平动量子数, $n = 0, 1, 2, \dots$. 由之得到

$$\frac{E_T}{kT} = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m kT} = n^2 \lambda \quad (5.48)$$

在温度 T 恒定时,

$$\lambda = \frac{h^2}{8a^2 m kT} = \text{常数}$$

代入式 (5.46),

$$Q_{T(a)} = \int_0^\infty e^{-n^2 \lambda} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{(2\pi m kT)^{1/2}}{h} a \quad (5.49)$$

平动空间有三个自由度, 所以按三个自由度积分得到

$$\begin{aligned} Q_T &= [Q_{T(a)}]^3 \\ &= \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} a^3 \\ &= \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} V \end{aligned} \quad (5.49')$$

在式 (5.49) 中唯一与同位素组成有关的是粒子的质量 m , m 可以用分子量 M 代替, 但要除以 Avogadro 常数 N_A , 由之得到

$$Q_T = c M^{3/2} \quad (c \text{ 为常数}) \quad (5.50)$$

(2) 转动的配分函数 在讨论分子光谱中的同位素效应时已讲到, 对于双原子分子, 若当作刚性转子, 转动能量如式 (3.13)

$$E_R = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = B J(J+1)$$

J 为转动量子数, $J = 0, 1, 2, \dots$. 转动能量态的统计权重 $g_R = 2J + 1$. 所以

$$Q_R = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT}$$

在温度不太低即 $kT \gg h\nu = BJ(J+1)$ 时,转动能级差很小,可看作是连续的。这时

$$Q_R = \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-BJ(J+1)/kT} dJ$$

设 $n = J(J+1)$, 则 $dn = (2J+1)dJ$ 。

$$Q_R = \int_0^{\infty} e^{-Bn/kT} dn = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad (5.51)$$

在考虑转动配分函数时,还必须考虑分子的对称数 S 。例如同核双原子分子有二重旋转轴与分子的轴互相垂直。若按二重旋转轴旋转 π 时,分子一定复原,所以在 Q_R 中还要加一个因子 S ,即

$$Q_R = \frac{8\pi^2 I kT}{Sh^2}$$

对于有正、仲异构的同核双原子分子,正如 3.2.2 节中指出的,对于一种异构体 J 只能取奇数,对另一种异构体 J 只能取偶数。这时要分别计算其配分函数值。所以在计算转动配分函数时通常把核自旋及电子的统计权重也考虑在内,

$$Q_R = \frac{g_e g_N}{S} \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad (5.52)$$

如 3.2.4 节已指出

$$g_N = \prod_K q_{N_K} = \prod_K (2i_K + 1) \quad (5.53)$$

电子的配分函数 Q_e 在温度不十分高时,电子未激发,此时等于其统计权重 g_e 。

对于多原子分子, Q_R 是

$$Q_R = \frac{g_e g_N}{S} \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3} \quad (5.54)$$

式中 I_A, I_B, I_C 为三个互相垂直坐标轴的转动惯量, $I_A \neq I_B \neq I_C$ 。 S 仍然是分子的对称数。

表 5.2 给出不同构型的分子的转动配分函数 Q_R 。

(3) 振动的配分函数 在前面已经提到,对于单维简谐振子,振动能如式 (3.20),

表 5.2 各类分子的转动配分函数 Q_R

分 子 类 型	举 例	Q_R
同核双原子分子	O_2 H_2	$\frac{4\pi^2 kT}{h^2} I$
直线型多原子分子	CO_2 HCN	$\frac{1}{S} \cdot \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$
非直线型多原子分子 1. 非对称分子 $I_A \neq I_B \neq I_C$	H_2O, CH_3OH	$\frac{\sqrt{\pi}}{S} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}$
2. 角锥式 $I_A = I_B \neq I_C$	$NH_3, CHCl_3$	$\frac{\sqrt{\pi}}{S} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I_A^{1/2} I_C^{1/2}$
3. 四面体式 $I_A = I_B = I_C$	CH_4, CCl_4	$\frac{\sqrt{\pi}}{S} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I^{3/2}$
对称的双角锥且能绕 C—C 轴自由转动 $I_A = I_B$ $I_C = I_D$	C_2H_6	$\frac{\sqrt{\pi}}{S} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^2 I_A I_C$

$$E_v = hc\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

这时 $g_v = 1$, 所以

$$\begin{aligned}
 Q_v &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\left(v+\frac{1}{2}\right)hc\omega_0/kT} \\
 &= e^{-hc\omega_0/2kT} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vhc\omega_0/kT} \\
 &= Q_v^0 e^{-E_0/kT} \quad (5.55)
 \end{aligned}$$

Q_v 是由 $E = 0$ 起算的振动配分函数, Q_v^0 是由零点能 E_0 起算的振动配分函数. 令

$$\begin{aligned}
 A &= e^{-hc\omega_0/kT} \\
 Q_v^0 &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vhc\omega_0/kT}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{p=0}^{\infty} A^p \\
&= 1 + A + A^2 + A^3 + \cdots \\
&= \frac{1}{1-A} = \frac{1}{1-e^{-hc\omega_0/kT}}
\end{aligned}$$

最后得到

$$Q_v = \frac{e^{-hc\omega_0/2kT}}{1 - e^{-hc\omega_0/kT}} \quad (5.56)$$

令

$$u = \frac{hc\omega_0}{kT} = 1.4388\omega_0/T \quad (5.57)$$

$$\begin{aligned}
Q_v &= \frac{e^{-\frac{u}{2}}}{1 - e^{-u}} = \frac{1}{e^{\frac{u}{2}} - e^{-\frac{u}{2}}} \\
&= \frac{1}{2\text{sh}\left(\frac{u}{2}\right)} \quad (5.58)^*
\end{aligned}$$

对于一个由 n 个原子组成的分子,如果是直线构型,相当于有 $(3n-5)$ 个单维简谐振子。如果是非线性分子,相当于有 $(3n-6)$ 个单维简谐振子。所以对于直线型多原子分子,

$$Q_v = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{e^{-\frac{u_i}{2}}}{1 - e^{-u_i}} \quad (5.59)$$

对于非直线型多原子分子

$$Q_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{u_i}{2}}}{1 - e^{-u_i}} \quad (5.60)$$

5.3.3 同位素交换反应平衡常数

对于气相同位素交换反应



* 双曲正弦函数 $\text{sh}x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$

其平衡常数

$$K = \frac{Q_{AX_n}^m Q_{BX_m}^n}{Q_{AX_n}^m Q_{BX_m}^n} = \frac{\left(\frac{Q_{AX_n}^*}{Q_{AX_n}^0}\right)^m}{\left(\frac{Q_{BX_m}^*}{Q_{BX_m}^0}\right)^n} \quad (5.61)$$

在这里，求平衡常数的问题归结为求交换反应中不同的同位素分子的配分函数比。

由式 (5.45)

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{Q_T^* Q_R^* Q_V^* Q_C^* Q_N^*}{Q_T Q_R Q_V Q_C Q_N} \quad (5.62)$$

Q^* 和 Q 分别表示不同的同位素分子的配分函数。对于同位素分子，可以认为 $Q^* = Q_c$ ，在室温条件下 Q_N 的影响也可忽略，此时

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{Q_T^* Q_R^* Q_V^*}{Q_T Q_R Q_V} \quad (5.63)$$

由式 (5.50)

$$\frac{Q_T^*}{Q_T} = \left(\frac{M^*}{M}\right)^{3/2} \quad (5.64)$$

M^* 和 M 分别为不同的同位素分子的分子量。

由式 (5.52) 和 (5.54)，对双原子分子

$$\frac{Q_R^*}{Q_R} = \frac{S I^*}{S^* I} \quad (5.65)$$

对多原子分子

$$\frac{Q_R^*}{Q_R} = \frac{S}{S^*} \left(\frac{I_A^* I_B^* I_C^*}{I_A I_B I_C} \right)^{1/2} \quad (5.66)$$

由式 (5.60) 得

$$\frac{Q_V^*}{Q_V} = \prod_i \frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \quad (5.67)$$

最后,对双原子分子

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{S}{S^*} \cdot \left(\frac{M^*}{M}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{I^*}{I}\right) \left(\frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}}\right) \left(\frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}}\right) \quad (5.68)$$

对多原子分子

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{S}{S^*} \left(\frac{M^*}{M}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{I_A^* I_B^* I_C^*}{I_A I_B I_C}\right)^{1/2} \prod_i \frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \quad (5.69)$$

根据分子光谱中的 Teller-Redlich 规则,对于同位素分子有

$$\prod_i u_i \prod_k m_k^{\frac{3}{2}} = M^{\frac{3}{2}} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} \quad (5.70)$$

m 是进行交换的同位素原子的原子量, k 是被交换的同位素原子的数目。因此有

$$\left(\frac{M^*}{M}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{I_A^* I_B^* I_C^*}{I_A I_B I_C}\right)^{\frac{1}{2}} = \prod_i \frac{u_i^*}{u_i} \prod_k \left(\frac{m_k^*}{m_k}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.71)$$

代入式 (5.69) 得到

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{S}{S^*} \prod_k \left(\frac{m_k^*}{m_k}\right)^{\frac{3}{2}} \prod_i \frac{u_i^*}{u_i} \cdot \frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \quad (5.72)$$

现在定义一个简化配分函数 Q'

$$\frac{Q^*}{Q'} = \frac{S}{S^*} \prod_i \frac{u_i^*}{u_i} \cdot \frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \quad (5.73)$$

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{Q^*}{Q'} \prod_k \left(\frac{m_k^*}{m_k}\right)^{\frac{3}{2}}$$

代入式 (5.61)

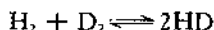
$$K = \frac{\left(\frac{Q'_{AX^*n}}{Q'_{AX^{\circ}n}}\right)^m \prod_{k=1}^n \left(\frac{m_k^*}{m_k^{\circ}}\right)^{\frac{3}{2}m}}{\left(\frac{Q'_{BX^*n}}{Q'_{BX^{\circ}n}}\right)^n \prod_{k=1}^n \left(\frac{m_k^*}{m_k^{\circ}}\right)^{\frac{3}{2}n}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\left(\frac{Q'_{AX^*}}{Q'_{AX^{\circ}}}\right)^m \left(\frac{m_k^*}{m_k^{\circ}}\right)^{\frac{1}{2}m}}{\left(\frac{Q'_{BX^*}}{Q'_{BX^{\circ}}}\right)^n \left(\frac{m_k^*}{m_k^{\circ}}\right)^{\frac{1}{2}n}} \\
&= \frac{\left(\frac{Q'_{AX^*}}{Q'_{AX^{\circ}}}\right)^m}{\left(\frac{Q'_{BX^*}}{Q'_{BX^{\circ}}}\right)^n} \quad (5.74)
\end{aligned}$$

所以,可以把同位素交换反应平衡常数的计算,最后归结为求同位素分子的简化配分函数比(Q^*/Q')。式(5.73)是基本计算公式。这是在理想气体、刚性转子、简谐振子的模型下推导出来的。由式(5.73)可见,只要知道参加同位素交换反应的同位素分子的对称数 S 和振动基频 ω_i , 就可以求出 Q^*/Q' , 并由式(5.74)求得平衡常数。

5.3.4 同位素交换反应平衡常数的计算

1. 氢分子歧化反应



所需数据列于表 5.3。由式(5.74)

$$K = \frac{Q'_{\text{HD}}}{Q'_{\text{H}_2}} \bigg/ \frac{Q'_{\text{D}_2}}{Q'_{\text{HD}}}$$

表 5.3

	H ₂	HD	D ₂
$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	4405.30	3817.09	3117.07
$x\omega_0(\text{cm}^{-1})$	125.32	94.02	62.72
S	2	1	2
$nT(\text{K})$	6338.35	5492.03	4484.84
$\frac{E_0}{hc}(\text{cm}^{-1})$	2171.32	1885.04	1542.86

由式 (5.73)

$$\frac{Q'_{\text{HD}}}{Q'_{\text{H}_2}} = \frac{S_{\text{H}_2}}{S_{\text{HD}}} \cdot \frac{u_{\text{HD}}}{u_{\text{H}_2}} \cdot \frac{e^{-\frac{u_{\text{HD}}}{2}}}{e^{-\frac{u_{\text{H}_2}}{2}}} \cdot \frac{1 - e^{-u_{\text{H}_2}}}{1 - e^{-u_{\text{HD}}}}$$

$$\frac{S_{\text{H}_2}}{S_{\text{HD}}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{u_{\text{HD}}}{u_{\text{H}_2}} = \frac{\omega_{\text{HD}}}{\omega_{\text{H}_2}} = \frac{3817.09}{4405.30} = 0.86648$$

$$\frac{e^{-\frac{u_{\text{HD}}}{2}}}{e^{-\frac{u_{\text{H}_2}}{2}}} = e^{-(E_{0\text{HD}} - E_{0\text{H}_2})/kT}$$

在这里 E_0 值需作非谐性校正, 由式 (3.27),

$$\begin{aligned} E_{0\text{H}_2} &= \frac{1}{2} hc \left(\omega_{0\text{H}_2} - \frac{\chi_{00}}{2} \right)^* \\ &= \frac{1}{2} hc \left(4405.30 - \frac{125.32}{2} \right) \\ &= 2171.32 hc \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{0\text{HD}} &= 1885.04 hc \\ e^{-(E_{0\text{HD}} - E_{0\text{H}_2})/kT} &= e^{286.28 hc/kT} \\ &= e^{411.90/T} \end{aligned}$$

在温度不太高的情况下,

$$\frac{1 - e^{-u_{\text{H}_2}}}{1 - e^{-u_{\text{HD}}}} \approx 1$$

最后有

$$\frac{Q'_{\text{HD}}}{Q'_{\text{H}_2}} = 1.7330 e^{411.90/T}$$

* $h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$

$c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$k = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$hc/k = 1.4388 \text{ cm} \cdot \text{K}$

同样得到

$$\frac{Q'_{D_2}}{Q'_{HD}} = 0.40831 e^{492.33/T}$$

由之求得 K_0

$$K_0 = \frac{1.7330 e^{411.90/T}}{0.40831 e^{492.33/T}} = 4.244 e^{-80.43/T} \quad (5.75)$$

由式 (5.75) 计算的 K 值与实验测定值比较如下:

$T(K)$	298	671	741
K_0 计算	3.240	3.765	3.807
K 测定	3.28	3.78	3.82

在高温时,由于振动能级开放,需作相应校正,此时

$$K = K_0 \varphi(T) \quad (5.76)$$

$$\varphi(T) = \frac{(1 - e^{-h\nu_{H_2}})(1 - e^{-h\nu_{D_2}})}{(1 - e^{-h\nu_{HD}})^2} \quad (5.77)$$

下面是高温时的计算结果:

$T(K)$	K_0	$\varphi(T)$	K	$\frac{K_0 - K}{K}$
600	3.712	0.9996	3.710	0.05%
1000	3.916	0.9952	3.897	0.49%
1500	4.022	0.9858	3.965	1.41%
2000	4.077	0.9770	3.983	2.36%

由之可见,高温时不加能级开放校正可引进约 2% 的误差,校正后计算的 K 值在 1500K 以上已趋于 $K_\infty = 4$.

该反应在低温情况下要考虑正、仲分子,在计算时就不能用简化配分函数比,此时

$$Q = \frac{g_N}{S} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \cdot \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT} \quad (5.78)$$

式中 g_N 为分子的核自旋统计权重。对于核自旋为 i 的原子, $q_N = 2i + 1$, H 的核自旋 $i_H = \frac{1}{2}$, D 的核自旋 $i_D = 1$ 。对于 HD 分子, 由式 (5.53)

$$g_{\text{NHD}} = (2i_H + 1)(2i_D + 1) = 6$$

此时有

$$g_N \sum_R \text{HD} = 6 \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)B_{\text{HD}}/kT} \quad (5.79)$$

此时 J 可取 $0 \rightarrow \infty$ 的任意正整数。

对于 H_2 和 D_2 分子, 由于有正-仲异构, 情况比较复杂。对于 H_2 , $g_N = 4$ 。但其中有 $\frac{1}{2} q_N(q_N + 1) = 3$ 个对称状态函数为 $o\text{-H}_2$, 有 $\frac{1}{2} q_N(q_N - 1) = 1$ 个反对称状态函数为 $p\text{-H}_2$, 所以有

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} q_N(q_N + 1) \sum_R o\text{-H}_2 &= 3 \sum_{J=1,3,5}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)B_{\text{H}_2}/kT} \\ &= 3(3e^{-2B_{\text{H}_2}/kT} + 7e^{-12B_{\text{H}_2}/kT} + \dots) \quad (5.80) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} q_N(q_N - 1) \sum_R p\text{-H}_2 &= \sum_{J=0,2,4}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)B_{\text{H}_2}/kT} \\ &= 1 + 5e^{-6B_{\text{H}_2}/kT} + 9e^{-20B_{\text{H}_2}/kT} + \dots \quad (5.81) \end{aligned}$$

对于 D_2 , $q_N = 2i_D + 1 = 3$, $q_N = 9$, 其中有 6 个对称状态函数为 $o\text{-D}_2$, 有 3 个反对称函数为 $p\text{-D}_2$ 。所以有

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} q_N(q_N + 1) \sum_R o\text{-D}_2 &= 6 \sum_{J=0,2,4}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)B_{\text{D}_2}/kT} \\ &= 6(1 + 5e^{-6B_{\text{D}_2}/kT} + 9e^{-20B_{\text{D}_2}/kT} + \dots) \quad (5.82) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} q_N(q_N - 1) \sum_R p\text{-D}_2 &= 3 \sum_{J=1,3,5}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)B_{\text{D}_2}/kT} \\ &= 3(3e^{-2B_{\text{D}_2}/kT} + 7e^{-12B_{\text{D}_2}/kT} + \dots) \quad (5.83) \end{aligned}$$

在某一温度 T 时, 正-仲组分有平衡组成, 设其分子分数分别为 β_o 和 β_p (见表 3.12, 计算时要考虑在内), 这时有

$$g_N \sum_R H_2 = \beta_o^H 3 \sum_R o-H_2 + \beta_p^H \sum_R p-H_2 \quad (5.84)$$

$$g_N \sum_R D_2 = \beta_o^D 6 \sum_R o-D_2 + \beta_p^D 3 \sum_R p-D_2 \quad (5.85)$$

最后, 计算氢的歧化反应平衡常数

$$K = \frac{Q_{HD}^2}{Q_{H_2} Q_{D_2}}$$

将式 (5.79), (5.84) 和 (5.85) 代入 (5.78) 得到

$$K = 4 \frac{m_{HD}^3}{m_{H_2}^{3/2} m_{D_2}^{3/2}} \cdot \left[\left(6 \sum_R HD \right)^2 \right] / \left[\left(3 \beta_o^H \sum_R o-H_2 + \beta_p^H \sum_R p-H_2 \right) \left(6 \beta_o^D \sum_R o-D_2 + 3 \beta_p^D \sum_R p-D_2 \right) \right] \\ \times \varphi(T) e^{-80.43/T} \quad (5.86)$$

应用式 (5.86) 和 (5.75) 计算得不同温度 T 时的 K 值比较如下:

$T(K)$	50	100	200	298	400	600	1000	1500	2000
$K(5.86)$	1.33	2.26	2.90	3.26	3.48	3.72	3.90	3.96	3.97
$K(5.75)$	0.85	1.90	2.84	3.24	3.47	3.71	3.92	3.97	3.99

由之可见, 在低温时如不考虑正、仲组分时计算结果偏差很大。但在室温以上则可不考虑正、仲组分。

2. 氢-水交换反应



$$K = \frac{Q'_{HDO}}{Q'_{H_2O}} \frac{Q'_{H_2}}{Q'_{HD}}$$

在上例已求得

$$\frac{Q'_{HD}}{Q'_{H_2}} = 1.7330 e^{41.90/T}$$

由表 3.6 取得水分子基频数据列于下表:

	H ₂ O			HDO		
$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	3832.17	1648.47	3942.53	2824.32	1440.21	3889.84
$\chi_{ij}(\text{cm}^{-1})$	42.576	16.813	47.566	43.36	11.77	82.88
	15.933	165.824	20.332	8.60	13.14	20.08
S	2			1		
$uT(\text{K})$	5513.73	2371.82	5672.51	4064.06	2072.17	5596.70
$E_0/hc(\text{cm}^{-1})$	4634.32			4032.23		

由式 (5.73)

$$\frac{Q'_{\text{HDO}}}{Q'_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{HDO}}} \prod_i \frac{u_{i\text{HDO}}}{u_{i\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{e^{-\frac{u_{i\text{HDO}}}{2}}}{e^{-\frac{u_{i\text{H}_2\text{O}}}{2}}} \cdot \frac{1 - e^{-u_{\text{H}_2\text{O}}}}{1 - e^{-u_{\text{HDO}}}}$$

$$\frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{HDO}}} = \frac{2}{1}$$

$$\begin{aligned} \prod_i \frac{u_{i\text{HDO}}}{u_{i\text{H}_2\text{O}}} &= \prod_i \frac{\omega_{i\text{HDO}}}{\omega_{i\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{2824.32 \times 1440.21 \times 3889.84}{3832.17 \times 1648.47 \times 3942.53} \\ &= 0.635283 \end{aligned}$$

$$\prod_i \frac{e^{-\frac{u_{i\text{HDO}}}{2}}}{e^{-\frac{u_{i\text{H}_2\text{O}}}{2}}} = e^{-(E_{0\text{HDO}} - E_{0\text{H}_2\text{O}})/kT}$$

此时 E_0 需作非谐性校正, 由式 (3.33)

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{hc}{2} \left[\sum_i \omega_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \chi_{ij} \right] \\ E_{0\text{H}_2\text{O}} &= \frac{hc}{2} \left[(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) - \frac{1}{2} (\chi_{11} + \chi_{22} \right. \\ &\quad \left. + \chi_{33} + \chi_{12} + \chi_{13} + \chi_{23}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{hc}{2} [(3832.17 + 1648.47 + 3942.53) \\
&\quad - \frac{1}{2}(42.576 + 16.813 + 47.566 + 15.933 \\
&\quad + 165.824 + 20.332)] \\
&= 4634.32hc
\end{aligned}$$

同样求得

$$E_{\text{OHDO}} = 4032.23hc$$

$$\begin{aligned}
\frac{E_{\text{OH}_2\text{O}} - E_{\text{OHDO}}}{kT} &= \frac{hc}{kT} (4634.32 - 4032.23) \\
&= \frac{866.29}{T}
\end{aligned}$$

在温度不太高时，

$$\prod_i \frac{1 - e^{-u_{i\text{H}_2\text{O}}}}{1 - e^{-u_{i\text{HDO}}}} \approx 0$$

最后得到

$$\begin{aligned}
\frac{Q'_{\text{HDO}}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}} &= \frac{2}{1} \times 0.635288 e^{\frac{866.29}{T}} = 1.2706 e^{\frac{866.29}{T}} \\
K_0 &= \frac{1.2706 e^{\frac{866.29}{T}}}{1.7330 e^{\frac{411.90}{T}}} = 0.7332 e^{\frac{454.39}{T}} \quad (5.87)
\end{aligned}$$

由式 (5.87) 计算的 K_0 值与实验测定值比较如下:

$t(^{\circ}\text{C})$	50	100	200	300
K_0 计算	2.993	2.479	1.916	1.620
K_0 测定	3.05	2.55	1.98	1.69

以上计算是在温度不高时，即 $hc\omega \gg kT$ 时，未考虑振动能级开放的校正。在高温下应加校正项 $\varphi(T)$ 。

$$K = K_0\varphi(T)$$

$$\varphi(T) = \frac{1 - e^{-u_{\text{HD}}}}{1 - e^{-u_{\text{H}_2}}} \prod_i \frac{1 - e^{-u_{i\text{H}_2\text{O}}}}{1 - e^{-u_{i\text{HDO}}}}$$

$$= \frac{\prod_{i=1}^3 (1 + \delta_{i\text{HDO}})}{1 + \delta_{\text{HD}}} \quad (5.88)$$

$$\delta_i = \frac{1 - e^{-\Delta u_i}}{e^{u_i^*} - 1}; \quad \Delta u_i = u_i - u_i^*$$

高温时的计算结果列于下表:

T(K)	HDO									
	u_1^*	Δu_1	$10^3 \cdot \delta_1$	u_2^*	Δu_2	$10_3 \cdot \delta_2$	u_3^*	Δu_3	$10^3 \cdot \delta_3$	
600	6.773	2.417	1.04	3.454	0.499	12.8	9.328	0.126	0.01	
1000	4.063	1.450	13.4	2.072	0.300	37.3	5.597	0.076	0.3	
1500	2.709	0.967	44.2	1.381	0.200	60.8	3.731	0.051	1.2	
2000	2.032	0.725	77.8	1.036	0.150	76.6	2.798	0.038	2.4	

T(K)	$\prod_i (1 + \delta_i)$	HD			$\varphi(T)$	K_0	K	$\frac{K - K_0}{K}$
		u^*	Δu	$10^3 \cdot \delta$				
600	1.0139	9.153	1.411	0.08	1.014	1.564	1.586	1.4%
1000	1.0515	5.492	0.846	2.4	1.049	1.155	1.212	4.7%
1500	1.1091	3.661	0.564	10.8	1.097	0.993	1.089	8.8%
2000	1.1631	2.746	0.423	20.8	1.137	0.920	1.048	12.2%

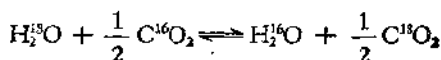
从计算结果可见,若不考虑高温能级开放校正,则偏差可达10%以上。

为了使理论计算值更好地与实验值相符合, Wolfsberg 对于非谐性校正增加了一项 G_0 , 这时振动能

$$E_v = G_0 + \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5.89)$$

Wolfsberg 给出若干氢化物的 G_0 和 $\chi\omega/4$ 的值, 如表 5.4 所示。

3. 求 25°C 时交换反应



的平衡常数。

表 5.4 氢化物的 G_0 和 $\chi\omega/4$ (cm^{-1})

氢化物	G_0	$\chi\omega/4$	氢化物	G_0	$\chi\omega/4$
H_2	9.2	30.2	ZnH	-3.3	13.8
HD	6.9	22.7	CdH	-1.2	11.6
D_2	4.6	15.1	HgH	-5.3	20.8
LiH	0.9	5.8	BH	1.3	12.2
NaH	0.5	4.9	AlH	1.1	7.3
KH	-0.4	3.7	InH	1.2	6.2
RbH	0.2	3.5	TlH	2.1	5.7
CsH	0.0	3.1	CH	1.7	16.1
CuH	1.0	9.2	PbH	0.4	7.4
AgH	10.7	8.5	BiH	0.7	7.9
AuH	1.1	10.8	OH	3.1	20.7
BeH	1.1	8.9	HF	3.1	22.5
MgH	-0.7	7.9	HCl	1.5	13.0
CaH	0.0	4.9	HBr	0.8	11.3
SrH	0.2	4.2	HI	1.5	9.9
BaH	-0.2	4.0			

Urey 和其他人曾计算出不同温度下各种同位素分子的简化配分函数比。结果见附录 10.4。利用这些数据可以方便地求出有关的同位素交换反应平衡常数 K 。

由表 10.4.3(2) 中得到 25°C 时

$$\frac{Q' \text{H}_2^{18}\text{O}}{Q' \text{H}_2^{16}\text{O}} = 1.0667$$

$$\left(\frac{Q' \text{C}^{18}\text{O}_2}{Q' \text{C}^{16}\text{O}_2} \right)^{1/2} = 1.1172$$

由式 (5.74)

$$K = \left(\frac{Q' \text{C}^{18}\text{O}_2}{Q' \text{C}^{16}\text{O}_2} \right)^{1/2} / \left(\frac{Q' \text{H}_2^{18}\text{O}}{Q' \text{H}_2^{16}\text{O}} \right)$$

$$= \frac{1.1172}{1.0667} = 1.047$$

表 5.5 列出了若干同位素交换反应平衡常数的理论计算值和实验测定值。

表 5.5 若干同位素交换反应的平衡常数

反 应	T(K)	K _{理论}	K _{实验}
$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$	298	3.33	3.28
$H_2 + T_2 \rightleftharpoons 2HT$	298	2.56	2.5—2.9
$HD + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HDO$	800	1.36	1.28
$HD + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HDO$	293	3.81	3.2
$HT + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HTO$	298	6.19	6.26
$NH_3 + HD \rightleftharpoons NH_2D + H_2$	298	5.83	5.55
$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_2 + HDO$	298	1.46	1.52
$DCI + H_2 \rightleftharpoons HCl + HD$	400	1.53	1.45
$DBr + H_2 \rightleftharpoons HBr + HD$	873	1.05	1.05
$H_2S + HDO \rightleftharpoons HDS + H_2O$	288	0.448	0.453
$CH_3OH + HDO \rightleftharpoons CH_2OD + H_2O$	353	0.495	0.50
$n - C_5H_{11}OH + HDO \rightleftharpoons n - C_5H_{11}OD + H_2O$	298	0.49	0.50
$C_2H_5SH + HDO \rightleftharpoons C_2H_5SD + H_2O$	298	0.24	0.21
$^{12}CO_2 + ^{13}CO_2 \rightleftharpoons ^{13}CO_2 + ^{12}CO_2$	295	1.016	1.017
$H^{12}CN + ^{13}CN^- \rightleftharpoons H^{13}CN + ^{12}CN^-$	298	1.030	1.029
$^{14}NO + ^{15}NO_2 \rightleftharpoons ^{15}NO + ^{14}NO_2$	298	0.967	0.96
$^{15}NH_3 + ^{14}NH_4^+ \rightleftharpoons ^{14}NH_3 + ^{15}NH_4^+$	298	1.035	1.034
$\frac{1}{2} C^{16}O_2 + H_2^{18}O \rightleftharpoons \frac{1}{2} C^{18}O_2 + H_2^{16}O$	273	1.044	1.046
$\frac{1}{3} C^{16}O_3 + H_2^{18}O \rightleftharpoons \frac{1}{3} C^{18}O_3 + H_2^{16}O$	273	1.033	1.036
$^{34}SO_2 + H^{32}SO_3 \rightleftharpoons ^{32}SO_2 + H^{34}SO_3$	298	1.039	1.043

5.4 Bigeleisen-Mayer 函数^[2,3,7,8]

5.4.1 Bigeleisen-Mayer 函数

在计算复杂分子的配分函数比时,连乘项的计算十分繁复。由于对大多数分子来说,因同位素取代而引起振动频率的变化极小,可以将式(5.73)进行近似处理。

J. Bigeleisen 和 M. G. Mayer 设 u_i^* 为较重的同位素的 $h\nu_i^*/kT$, 则 $u_i^* = u_i - \Delta u_i$, $\Delta u_i = u_i - u_i^*$, Δu_i 为正值。一般说来,除氢以外, $\Delta u_i \ll 1$ (数量级在 10^{-3} — 10^{-2})。

由式(5.73),设 $f = Q^*/Q'$

$$\begin{aligned}\frac{S^*}{S}f &= \prod_i \frac{u_i^*}{u_i} \cdot \frac{e^{\frac{u_i^*}{2}}}{e^{\frac{-u_i}{2}}} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \\ &= \prod_i \frac{u_i - \Delta u_i}{u_i} \cdot e^{\frac{\Delta u_i}{2}} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-(u_i - \Delta u_i)}}\end{aligned}\quad (5.90)$$

由于

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$$

当 $x \ll 1$ 时,

$$e^x \simeq 1 + x$$

所以

$$e^{\frac{\Delta u_i}{2}} \simeq 1 + \frac{\Delta u_i}{2}$$

而

$$\begin{aligned}\frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i + \Delta u_i}} &= \frac{e^{u_i} - 1}{e^{u_i} - e^{\Delta u_i}} \\ &\simeq \frac{e^{u_i} - 1}{e^{u_i} - (1 + \Delta u_i)} \\ &= \frac{1}{1 - \frac{\Delta u_i}{e^{u_i} - 1}} \\ &\simeq 1 + \frac{\Delta u_i}{e^{u_i} - 1}\end{aligned}$$

代入式 (5.90) 得到

$$\begin{aligned}\frac{S^*}{S}f &= \prod_i \left(1 - \frac{\Delta u_i}{u_i}\right) \left(1 + \frac{\Delta u_i}{2}\right) \left(1 + \frac{\Delta u_i}{e^{u_i} - 1}\right) \\ &\simeq \prod_i \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{e^{u_i} - 1}\right) \Delta u_i\right] \\ &\simeq 1 + \sum_i \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{e^{u_i} - 1}\right) \Delta u_i\end{aligned}\quad (5.91)$$

设函数 G

$$G(u) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u} + \frac{1}{e^u - 1} \quad (5.92)$$

则

$$\frac{S^*}{S} f = 1 + \sum_i G(u_i) \Delta u_i \quad (5.93)$$

函数 $G(u)$ 名叫 Bigeleisen-Mayer 函数, 有表可查 (见附录 10.3). $G(u)$ 的函数图象如图 5.4. 由图可见, 当 u 值由 $0 \rightarrow \infty$, $G(u)$ 值由 $0 \rightarrow \frac{1}{2}$. 在 u 值很小时, $G(u) \simeq u/12^*$. 这时

$$\begin{aligned} \frac{S^*}{S} f &= 1 + \sum_i \frac{u_i \Delta u_i}{12} \\ &= 1 + \sum_i \frac{\Delta u_i^2}{24} \\ &= 1 + \sum_i \frac{(u_i^2 - u_i^{*2})}{24} \end{aligned} \quad (5.94)$$

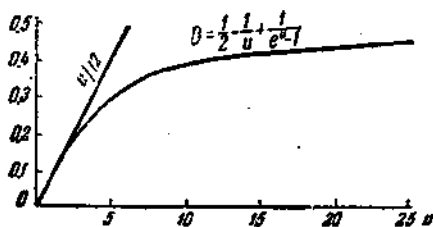


图 5.4 $G(u)$ 的图象

式 (5.94) 在 $u = 2$ 时还近似符合, 在 $u = 4$ 时, 误差达到 25%。应用式 (5.93), 对于除氢以外的大多数元素的同位素配分

$$\begin{aligned} * G(u) &= \frac{1}{2} - \frac{1}{u} + \frac{1}{e^u - 1} \simeq \frac{1}{2} - \frac{1}{u} + \frac{1}{u + \frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{6} + \frac{u^4}{24} + \dots} \\ &\simeq \frac{u(24u + 12u^2 + 4u^3 + u^4) - 2(24u + 12u^2 + 4u^3 + u^4) + 48u}{2u(24u + 12u^2 + 4u^3 + u^4)} \\ &\simeq \frac{u^2(4u + 2u^2 + \dots)}{12u(4u + 2u^2 + \dots)} \simeq \frac{u}{12} \end{aligned}$$

函数比计算可以得到足够精确的结果。而应用式 (5.94) 则可得数量级上的正确估计。

5.4.2 同位素效应的基本规律

对于配分函数比的计算有各种处理方法, 例如由式 (5.58) 和 (5.73) 可得

$$\frac{S^*}{S} f = \prod_i \frac{u_i^*}{u_i} \cdot \frac{\text{sh}\left(\frac{u_i}{2}\right)}{\text{sh}\left(\frac{u_i^*}{2}\right)} \quad (5.95)$$

利用双曲正弦函数表可以求算 f 。

若对式 (5.95) 两边取对数, 有

$$\begin{aligned} \ln \frac{S^*}{S} f &= \sum_i \ln \left[\frac{u_i^*}{u_i} \cdot \frac{\text{sh}\left(\frac{u_i}{2}\right)}{\text{sh}\left(\frac{u_i^*}{2}\right)} \right] \\ &= \sum_i \left\{ \left[\ln \text{sh}\left(\frac{u_i}{2}\right) - \ln\left(\frac{u_i}{2}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[\ln \text{sh}\left(\frac{u_i^*}{2}\right) - \ln\left(\frac{u_i^*}{2}\right) \right] \right\} \quad (5.96) \end{aligned}$$

由于

$$\ln \text{sh} x - \ln x = \frac{x^2}{6} - \frac{x^4}{180} + \frac{x^6}{2835} - \dots \quad (x^2 < \pi^2)$$

所以式 (5.96) 变为

$$\ln \frac{S^*}{S} f = \sum_i \left[\frac{u_i^2 - u_i^{*2}}{24} - \frac{u_i^4 - u_i^{*4}}{2880} + \frac{u_i^6 - u_i^{*6}}{181440} \dots \right] \quad (u_i < 2\pi) \quad (5.97)$$

当 u^* 很小时, 略去高次项只取首项, 得到

$$\ln \frac{S^*}{S} f = \sum_i \frac{u_i^2 - u_i^{*2}}{24} = \frac{1}{24} \sum_i \Delta(u_i^2) \quad (5.98)$$

这就是 Bigeleisen-Mayer 推导的式 (5.94)。

对于双原子分子,由式(3.22)

$$\begin{aligned}
 u &= \frac{\hbar c \omega_0}{kT} = \frac{\hbar}{2\pi kT} \sqrt{\frac{a}{\mu}} = \frac{\hbar}{kT} \sqrt{\frac{a}{\mu}} \\
 u^* &= \frac{\hbar}{kT} \sqrt{\frac{a}{\mu^*}} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \\
 \ln \frac{S^*}{S} f &= \frac{1}{24} (u^2 - u^{*2}) \\
 &= \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu^*} \right) a \\
 &= \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m^*} \right) a \quad (5.99)
 \end{aligned}$$

式中 m 和 m^* 为取代的同位素质量。

对于多原子分子 $A_n B_m C_p \cdots$ 有关系

$$4\pi^2 c^2 \sum_i \omega_i^2 = \frac{a a_A}{m_A} + \frac{b a_B}{m_B} + \frac{c a_C}{m_C} + \cdots \quad (5.100)$$

式中 $a_A, a_B, a_C \cdots$ 相应为原子 A, B, C, $\cdots$ 的力常数的矢量和。设分子内有同位素取代后不影响力常数值。当 A 为同位素 A^* 取代后有

$$4\pi^2 c^2 \sum_i \omega_i^{*2} = \frac{a a_A}{m_A^*} + \frac{b a_B}{m_B} + \frac{c a_C}{m_C} + \cdots \quad (5.100')$$

所以有

$$4\pi^2 c^2 \sum_i (\omega_i^2 - \omega_i^{*2}) = a \left(\frac{1}{m_A} - \frac{1}{m_A^*} \right) a_A \quad (5.101)$$

式中 a 为取代的同位素 A 的原子数, a_A 为分子中 A 原子的特征力常数。

由式(5.101)可得

$$\sum_i (u_i^2 - u_i^{*2}) = \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 a \left(\frac{1}{m_A} - \frac{1}{m_A^*} \right) a_A \quad (5.102)$$

代入式(5.98)得到

$$\ln \frac{S^*}{S} f = \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 \sum_i \left(\frac{1}{m_i} - \frac{1}{m_i^*} \right) a_{ii} \quad (5.103)$$

式(5.103)是十分重要的关系式,可以在一级近似的情况下得出同位素化学的一系列基本规律:

(1) 同位素效应 $\ln \frac{S^*}{S} f$ 只和同位素原子的质量以及分子中同位素取代位置的键的力常数 a_{ii} 有关.

当分子中某一元素有几种同位素可以取代时(如 H、D 和 T; ^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O),可以认为键的力常数不变,不同同位素引起的效应大小只和同位素质量有关.

当分子中不同元素发生同位素取代时(例如 H_2O 中可以有氢同位素取代,也可以有氧同位素取代),因不同元素原子的键的力常数不同,这时同位素效应不是简单的质量效应.

(2) 在不同化合物之间的同位素效应之所以不同,只是由于在不同的化合物中同位素取代位置的键的力常数不同.

(3) 同位素效应是加和性的,由式(5.103)不难证明:

(i) 同位素加合

$$\begin{aligned} \ln \frac{S^*}{S} f(\text{D}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}) &= \ln \frac{S^*}{S} f(\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}) \\ &\quad + \ln \frac{S^*}{S} f(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}) \end{aligned}$$

(ii) 取代加合

$$\begin{aligned} \ln \frac{S^*}{S} f(\text{CHDFCl}/\text{CH}_2\text{FCl}) \\ = \ln \frac{S^*}{S} f(\text{CH}_2\text{DF}/\text{CH}_3\text{F}) + \ln \frac{S^*}{S} f(\text{CH}_2\text{DCl}/\text{CH}_3\text{Cl}) \\ - \ln \frac{S^*}{S} f(\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4) \end{aligned}$$

(4) 同位素效应是累积的(几何平均规则):

$$\ln \frac{S^*}{S} f(\text{CH}_2\text{D}_2/\text{CH}_4) = 2 \ln \frac{S^*}{S} f(\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4)$$

(5) 同位素异构化合物的同位素效应是相等的.

$$\begin{aligned}\ln \frac{S^*}{S} f(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2/\text{C}_6\text{H}_6) &= \ln \frac{S^*}{S} f(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2/\text{C}_6\text{H}_6) \\ &= \ln \frac{S^*}{S} f(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2/\text{C}_6\text{H}_6)\end{aligned}$$

5.5 氢同位素的分布系数及其周期性^[5]

下面我们再讨论平衡常数 K 和分离系数 α 之间的关系。对于反应



有

$$K = \left(\frac{Q'_{\text{AX}_n^{*}}}{Q'_{\text{AX}_n^{\circ}}} \right)^m / \left(\frac{Q'_{\text{BX}_m^{*}}}{Q'_{\text{BX}_m^{\circ}}} \right)^n = \frac{f_A^m}{f_B^n} \quad (5.104)$$

$$K_{\infty} = \frac{S_A^{*n} S_B^{*m}}{S_A^{*m} S_B^{*n}} \quad (5.105)$$

$$\alpha = \left(\frac{K}{K_{\infty}} \right)^{1/mn} = \left[\frac{\left(\frac{S_A^{*}}{S_A} f_A \right)^m}{\left(\frac{S_B^{*}}{S_B} f_B \right)^n} \right]^{1/mn} = \frac{\left(\frac{S_A^{*}}{S_A} f_A \right)^{1/n}}{\left(\frac{S_B^{*}}{S_B} f_B \right)^{1/m}} \quad (5.106)$$

所以 $\frac{S^*}{S} f$ 表示纯同位素效应(消去了分子的几何因子)。而这里

$$f_A = \frac{Q'_{\text{AX}_n^{*}}}{Q'_{\text{AX}_n^{\circ}}} \quad (5.107)$$

在 AX_n^{*} 和 AX_n° 分子之间交换了 n 个同位素原子, 所以 $\left(\frac{S^*}{S} f_A \right)^{1/n}$ 表示交换一个同位素原子时的同位素效应。

由式 (5.73)

$$f = \frac{Q'}{Q} = \frac{S}{S^*} \prod_i \frac{u_i^{*}}{u_i} \cdot \frac{e^{-u_i/2}}{e^{-u_i^{*}/2}} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^{*}}}$$

在 $u_i = u_i^{*}$ 时, 没有同位素效应。此时

$$f = \frac{S}{S^*}$$

而

$$\frac{S^*}{S} f = \frac{S^* S}{S S^*} = 1$$

在这时,只有分子的几率关系(即分子的几何关系)。

$$\alpha = 1, \quad K = K_{\infty}$$

由式(5.106)我们引进一个新的系数

$$\alpha = \left(\frac{K}{K_{\infty}} \right)^{1/m} = \frac{\left(\frac{S_{AX_n}^*}{S_{AX_n}^0} f_{AX_n} \right)^{1/n}}{\left(\frac{S_{BX_m}^*}{S_{BX_m}^0} f_{BX_m} \right)^{1/m}} = \frac{\beta_{AX_n}}{\beta_{BX_m}} \quad (5.108)$$

β 为在某一化合物中的同位素分布系数。

由于全取代同位素分子的对称数相等,所以

$$\beta_{AX_n} = (f_{AX_n})^{1/n} = \left(\frac{Q'_{AX_n}}{Q_{AX_n}^0} \right)^{1/n} \quad (5.109)$$

利用分布系数 β 的比值,可以方便地求出在两种化合物间的同位素分离系数 α 。我们可以把 β 表示为

$$\beta = a e^{b/T} \quad (5.110)$$

$$\alpha = \prod_i \left[\frac{u_i^*}{u_i} \cdot \frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \right]^{1/n} \quad (5.111)$$

$$b = \sum_i h c (\omega_i - \omega_i^*) / 2 n k = \frac{h c}{2 n k} \sum_i (\omega_i - \omega_i^*) \quad (5.112)$$

Я. М. Варшавский 和 С. Э. Вайсберг 近似计算了氖在一系列氢化物中的 β 值,结果如表 5.6 所示。

利用分布系数 β , 由式(5.108)可以方便地求算分离系数 α 。

表 5.7 中列出了各种双原子氢化物及氙化物的 β 值。

双原子氢化物的 β 值随原子序数 Z 而变化的周期关系如图 5.5 所示。

由此可见,在不同化合物之间的同位素效应是与结合原子的

表 5.6 在氢化物中氘的 β 值

分 子	α	b	$\beta_{200^\circ\text{C}}$	$\beta_{300^\circ\text{C}}$	$\beta_{400^\circ\text{C}}$	$\beta_{500^\circ\text{C}}$
H ₂	0.8484	418.7	3.54	3.10	2.83	2.60
CH ₄	0.5071	894.5	10.74	8.04	6.63	5.55
C ₂ H ₆	0.4640	932.8	11.20	8.33	6.77	5.82
C ₂ H ₄	0.4632	936.8	11.33	8.42	6.84	5.86
C ₂ H ₂	0.4128	984.7	11.89	8.70	6.99	5.96
NH ₃	0.5611	889.4	11.68	8.81	7.23	6.25
H ₂ O	0.6344	852.1	11.62	8.87	7.34	6.35
HF	0.7340	757.3	9.73	7.66	6.47	5.72
PH ₃	0.5337	696.8	5.76	4.62	3.95	3.54
H ₂ S	0.6291	633.1	5.46	4.47	3.88	3.48
HCl	0.7245	572.1	5.11	4.26	3.75	3.42
AsH ₃	0.5312	639.3	4.71	3.85	3.34	3.00
H ₂ Se	0.6099	580.2	4.42	3.68	3.23	2.94
HBr	0.7192	517.3	4.20	3.57	3.18	2.92
HI	0.7178	453.7	3.38	2.93	2.64	2.45
H ₃ O ⁺	0.2091	967.2	5.67	4.18	3.37	2.80

表 5.7 双原子氢化物 20°C 的 β 系数

原子序数	元 素	β	$\lg \beta$	原子序数	元 素	β	$\lg \beta$
1	H	3.54	0.549	19	K	1.45	0.162
3	Li	1.72	0.234	20	Ca	1.75	0.241
5	B	2.82	0.450	25	Mn	2.18	0.339
6	C	4.22	0.625	27	Co	2.71	0.432
7	N	6.50	0.812	28	Ni	2.77	0.443
8	O	7.40	0.868	29	Cu	2.59	0.413
9	F	9.73	0.988	30	Zn	2.06	0.314
11	Na	1.64	0.215	35	Br	4.20	0.624
12	Mg	1.90	0.279	37	Rb	1.41	0.148
13	Al	2.17	0.335	38	Sr	1.66	0.220
14	Si	3.03	0.480	47	Ag	2.37	0.375
15	P	3.73	0.571	48	Cd	1.86	0.269
17	Cl	5.11	0.708	53	I	3.38	0.528
				55	Cs	1.38	0.141

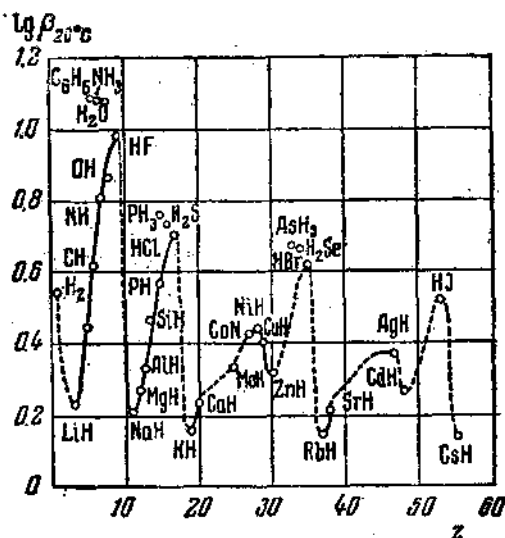


图 5.5 β 的周期性

构型有关的，其规律性可总结为：

(1) 原子最外层电子轨道填充得越满， β 值愈大。若填充程度相同，则 β 值相近，以第二周期为例，如表 5.8 所示。

表 5.8 第二周期元素氢化物的 β 值

双原子氢化物	LiH	BeH	BH	CH	NH	OH	FH
外电子层结构	Li:H	Be:H	$\cdot \text{B} : \text{H}$	$\cdot \text{C} : \text{H}$	$\cdot \text{N} : \text{H}$	$\cdot \text{O} : \text{H}$	$\cdot \text{F} : \text{H}$
外层电子数	2	3	4	5	6	7	8
$\beta_{20^\circ\text{C}}$	1.72	—	2.82	4.22	6.50	7.40	9.73
键能 E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	—	—	—	365	350	461	617
键的力常数 a ($10^{-8} \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)	—	—	—	4.09	6.03	7.12	8.65

一般说来，氢化物的 a 值相差不大， β 值的大小主要取决于 b 值的大小。对于双原子分子，由式 (5.112)

$$b = \frac{\hbar c}{2k} (\omega - \omega^*) \quad (5.113)$$

由式 (3.22)

$$b = \frac{\hbar c}{2k} \cdot \frac{1}{2\pi c} \left(\sqrt{\frac{a}{\mu}} - \sqrt{\frac{a}{\mu^*}} \right) - \frac{\hbar}{2k} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\sqrt{\mu^*}} \right) \sqrt{a} \quad (5.114)$$

对于同一周期 $\left(\frac{1}{\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\sqrt{\mu^*}} \right) \approx$ 常数 (例如对第二周期, 由 LiH-HF , $\frac{1}{\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\sqrt{\mu^*}}$ 值由 0.27—0.28), 但随着外层电子数的增加, 键的力常数 a 增加很大 (键能增加), 因此 b 值随之增大, 而 β 值也随之增大。

多原子氢化物的情况如表 5.9 所示。

表 5.9 多原子氢化物的 β 值

多原子氢化物	LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
电子层结构	Li:H	Be:H H	H:B:H H	H: H H H	H:N:H H	H:O:H	F:H
外层电子数	2	4	6	8	8	8	8
$\beta_{20^\circ\text{C}}$	1.72	2.5—3	6—6.5	10.74	11.68	11.62	9.73

表中 CH_4 , NH_3 , H_2O , HF 的 β 值很相近, 这可用排满 8 个电子来解释。同样情况在第三、第四周期也出现 (见图 5.5)。值得注意的是, β 值只与外层电子数有关, 而与饱和与否无关。如表 5.10。

(2) 在周期表同一族内, 随着电子层数增加而 β 减小。不同卤的氢化物的 β 值如表 5.11 所示。

由式 5.114 来看, 随着电子层数增加, $\left(\frac{1}{\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\sqrt{\mu^*}} \right)$ 变化很

表 5.10 不同饱和度的碳氢化合物的 β 值

化 合 物	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
电子层结构	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
$\beta_{20^\circ\text{C}}$	10.74	11.20	11.33	11.89

表 5.11 卤化氢的 β 值

化合物	HF	HCl	HBr	HI
电子层数	2	3	4	5
$\beta_{20^\circ\text{C}}$	9.73	5.11	4.20	3.38
键能 $E(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	617	430	365	299
键的力常数 $a(10^{-3}\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1})$	8.65	4.74	3.78	2.89

小(从 HF 至 HI 为 0.28—0.29),但键的力常数 a 减小,使 b 值下降,因而 β 值减小。

由以上规律可见,在有机分子之间或有机分子与水之间的氘交换,由于 β 值相近,一般可认为 $\alpha \sim 1$ 。

在考虑同位素分离时,应选择 β 值相差大的化合物。对在同一周期的非金属氢化物之间分离系数 $\alpha \sim 1$ 。对不同周期的非金属氢化物之间分离系数 α 偏离于 1 较大,周期相隔愈远, α 值就越大。

在室温附近可以估计 α 值如下。I—II 周期 $\alpha \simeq 3-3.5$; II—III 周期 $\alpha \simeq 2$; II—IV 周期 $\alpha \simeq 2.5-3$; II—V 周期 $\alpha \simeq 3.5$ 。在交换过程中,氘浓集在 β 值较大的化合物中,即浓集在 II 周期氢化物中。

对于其它元素的同位素,虽然原则上也可以用 β 值来估算其同位素效应,但由于同位素效应太小,观测不到显著的周期变化关系。

5.6 相平衡中的同位素效应^[5,6,8,9]

5.6.1 蒸气压的同位素效应

设 AX° 和 AX^* 两种同位素分子混合物处于气液平衡状态。设在液相中 AX^* 的浓度为 x ，在气相中 AX^* 的浓度为 y 。又设在平衡温度 T 时，纯 AX° 的饱和蒸气压为 p° ，纯 AX^* 的饱和蒸气压为 p^* 。

由于同位素混合溶液可认为是理想溶液，在平衡时液相上各气相组分的分压由 Raoult 定律得出：

$$p_{AX^*} = p^*x; \quad p_{AX^{\circ}} = p^{\circ}(1-x) \quad (5.115)$$

气相中各同位素组分的浓度为

$$y = \frac{p_{AX^*}}{p_{AX^*} + p_{AX^{\circ}}}$$

$$1-y = \frac{p_{AX^{\circ}}}{p_{AX^*} + p_{AX^{\circ}}}$$

所以

$$\frac{1-y}{y} = \frac{p_{AX^{\circ}}}{p_{AX^*}} = \frac{p^{\circ}(1-x)}{p^*x}$$

$$\frac{p_0}{p^*} = \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{y}{1-y}} = \alpha_p \quad (5.116)$$

α_p 为相平衡时的分离系数。

对于有不同取代级的同位素分子，例如 AX_n 分子可有 AX_n° ， $AX_{n-1}^{\circ}X^*$ ， $\cdots$ ， $AX_{n-1}^{\circ}X_i^*$ ， $\cdots$ ， AX_n^* ， $n+1$ 种不同取代级的同位素分子。设各同位素分子的饱和蒸气压分别为 $P_0, P_1, \cdots, P_i, \cdots, P_n$ ，则在等几率分布的情况下有

$$P_i = (P_0^{\frac{1}{n+1}} P_n^{\frac{n}{n+1}})^{n+1} \quad (5.117)$$

这是同位素蒸气压的几何平均规则。由之可以证明

$$\alpha_p = \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{y}{1-y}} = \left(\frac{P_0}{P_n}\right)^{1/n} = \left(\frac{P_0}{P_i}\right)^{1/i} = \left(\frac{P_i}{P_j}\right)^{1/(j-i)} \quad (5.118)$$

一般以*表示较重的同位素。通常较重同位素分子的饱和蒸气压比较轻同位素分子的饱和蒸气压小。在这时 $\alpha_p > 1$ ，这是正的同位素效应。但也有一些情况下轻的同位素分子的饱和蒸气压反而较小，这时 $\alpha_p < 1$ ，是负的同位素效应。

表 5.12 列出了若干同位素分子的蒸气压比值。表 5.13 给出了蒸气压同位素效应的温度函数。对于重元素同位素分子的蒸气

表 5.12 同位素分子的蒸气压比

同位素分子	T(K)	P_i/P_j	同位素分子	T(K)	P_i/P_j
$^3\text{He}/^4\text{He}$	1.0	70.37		180.0(s)	1.399
	3.0	3.402	$^{14}\text{NH}_3/^{14}\text{ND}_3$	236.0(l)	1.136
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	20.0(s)	1.082		198.0	1.006
	26.0(l)	1.042	$^{14}\text{NH}_3/^{13}\text{NH}_3$	240.0	1.002
$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	72.0(s)	1.0104		109.5	1.032
	87.4	1.0060	$^{16}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	121.6	1.0262
$^{82}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}$	120.0	1.00047	$^{16}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	109.6	1.0465
$^{130}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$	160.0	1.0001		121.7	1.0368
	10.0(s)	34.0	$\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$	293.1	1.0088
H_2/HD	20.0(l)	3.07		373.1	1.0032
$^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	64.8	1.0062	$\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{16}\text{O}$	293.1	1.154
	77.0	1.0040		513.1	0.996
$^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	69.5	1.0100	$\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{D}_6$	330.0	0.973
	90.0	1.0052	$^{12}\text{CCl}_4/^{13}\text{CCl}_4$	307.7	0.9987
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	68.3	1.0109	$^{10}\text{BF}_3/^{11}\text{BF}_3$	173.1	0.9935
	81.1	1.0070	$^{10}\text{BCl}_3/^{11}\text{BF}_3$	211.4	1.0000
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	69.0	1.0079		286.0	0.9970
	77.0	1.0059	$^{10}\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$	325.0	0.976
$^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CD}_4$	55.0(s)	1.085	$^{11}\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$		
	100.0(l)	0.978	$^{23}\text{UF}_6/^{238}\text{UF}_6$	365	0.999
$^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$	91.0	1.0054			
	104.8	0.9965			

表 5.13 蒸气压同位素效应

体 系	A	B	ΔT 沸点时	α_p 沸 点	等压点温度 K
$\lg \alpha_p = \lg \frac{P}{P^*} = \frac{A}{T} + B$					
$^{14}\text{N}_2$ - $^{15}\text{N}_2$	0.7230	-0.005822	0.058	1.0081	124
$^{14}\text{NH}_3$ - $^{15}\text{NH}_3$	1.3665	-0.004622	0.188	1.00246	298
NH_3 - ND_3	46.25	-0.14003	3.11	1.110	330-370
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ - $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	3.0230	-0.01340	—	—	—
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ - $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	4.4684	-0.02103	—	—	—
H_2^{16}O - H_2^{18}O	3.4492	-0.00787	—	1.0032	440-490
$^{10}\text{BF}_3$ - $^{11}\text{BF}_3$	-2.680	0.02070	—	—	—
$^{10}\text{BCl}_3$ - $^{11}\text{BCl}_3$	-1.00787	0.00483	—	1.003	207
$\lg \alpha_p = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T}$					
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	78.2	0.394	—	1.007	—
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	58.5	0.304	—	1.005	—
$^{12}\text{CH}_4$ - $^{13}\text{CH}_4$	8.5	0.442	—	1.004	—
$^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$	70	0.285	—	—	—

压同位素效应 $\alpha_p \rightarrow 1$, 并且温度系数很小, 但对氢和氘而言, α_p 往往偏离 1 很多, 而且有较大的温度系数, 在正常情况下, 正同位素效应有负的温度系数, 当温度升到某一值时, 不同的同位素分子的蒸气压相等, 此时 $\alpha_p = 1$. 温度高于等压点后, 蒸气压同位素效应由正转负, 对于水和氘水, 液态等压点在 498K, 固态等压点在 249K.

由 Clausius-Clapeyron 方程,

$$\ln P = \frac{-\lambda}{RT} + C$$

对于不同的同位素分子

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = -\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{RT} + C_1 - C_2 \quad (5.119)$$

式中 λ 为蒸发热, C_1 为常数.

若两种同位素分子在聚集态时有相同的 van der Waals 分子间作用力. 此时, 可以认为 $C_1 = C_2$, 而 P_1/P_2 只与两种同位素分

子的蒸发热差有关。在低温时，这表示振动零点能的差。如图 5.6，由于重分子零点能低，而蒸发热大，因而蒸气压要低，这时有正的同位素效应。

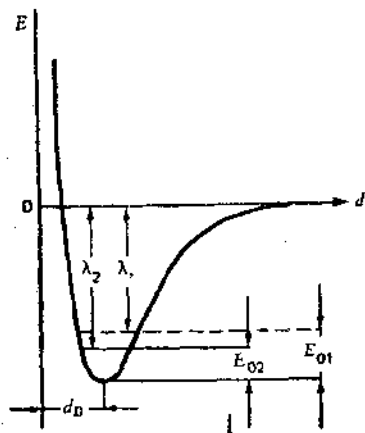


图 5.6

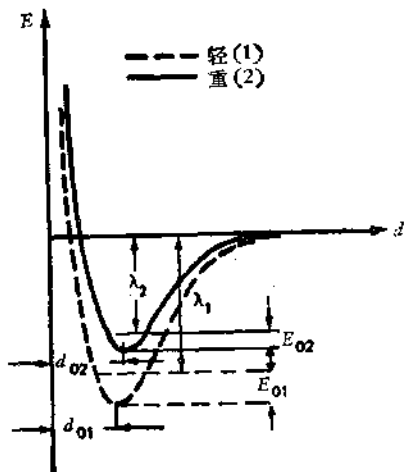


图 5.7

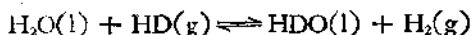
在另一种情况下如图 5.7，不同的同位素分子在聚集态时有不同的 van der Waals 分子间作用力。例如有氢键缔合，由于氕键要比氢键强一些，这时蒸发热就不能单由零点振动能来考虑了，因为分子间作用的势能曲线不同，就有可能重同位素分子的蒸发热反而小，而且蒸气压反而高，这时出现负的同位素效应。若是气相中分子也发生缔合，例如某些有机酸的氕化物在气相中也同样缔合得强一些，而使氕酸更易挥发。随着温度变化，分子间作用力，缔合度发生变化，有可能相加合在曲线上出现极小点，也可能几种影响相互抵消，这时出现等压点。

由于蒸气压同位素效应除分子本身的量子效应外，分子间作用力的影响是极大的。

的。深入研究会有助于我们解决这方面的问题。

上节计算的同位素交换反应平衡常数是气相的，若进行交换的组分有液相的，则平衡常数还要加上相转变的校正。例如对于交

换反应



$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{HDO}]_l}{[\text{H}_2\text{O}]_l} \bigg/ \frac{[\text{HD}]_g}{[\text{H}_2]_g} \\ &= \frac{[\text{HDO}]_g}{[\text{H}_2\text{D}]_g} \times \frac{[\text{HDO}]_l}{[\text{H}_2\text{O}]_l} \\ &= \frac{[\text{HDO}]_g}{[\text{HD}]_g} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]_l}{[\text{H}_2\text{O}]_g} \\ &= K_g \times \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HDO}}} = K_g \alpha_p \end{aligned} \quad (5.120)$$

式中 K_g 是气相反应的平衡常数，而 α_p 则是下面交换反应的平衡常数



再如求在溶液中的交换反应



$$K_1 = K_g \frac{P_{\text{DCl}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCl}} P_{\text{HDO}}}$$

在 25℃ 时，已知 $K_g = 4.69$ ， $P_{\text{HCl}}/P_{\text{DCl}} = 0.948$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{HDO}} = 1.076$$

所以
$$K_1 = 4.69 \times \frac{1.076}{0.948} = 5.32$$

5.6.2 蒸气压同位素效应的理论计算

关于蒸气压同位素效应的理论计算已有各种尝试。还在 1919 年 Lindemann 就理论预测了铅同位素的蒸气压差。以后有若干作者计算了晶体及三相点时液体（准晶体）的同位素蒸气压值。表 5.14 列出了一些 α_p 的理论计算值，可以看出在方向和数量级上与实验值还是符合的。

Л. Ландау 和 Е. Л. Лифшиц 曾从单原子分子同位素液体的化学势导出

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\hbar^2 \bar{F}_2}{24(kT)^2} \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right) \quad (5.121)$$

式中 M_1 和 M_2 为不同同位素的质量,

$$\bar{F}^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \quad (5.122)$$

F 是在聚集相对一个原子的各方向原子平均作用力 (u 为势能)。

表 5.14 一些 α , 的理论值与实验值

体 系	三相点(K)	α 理论	α 实验
$^{12}\text{CH}_4$ - $^{13}\text{CH}_4$	90.5	1.0072	1.054
CH_4 - CD_4	90.5	0.9958	0.872
H_2O - D_2O	273.2	1.18	1.255
H_2^{16}O - H_2^{18}O	273.2	1.012	1.011
^{12}CO - ^{13}CO	68.1	1.012	1.011
C^{16}O - C^{18}O	68.1	1.016	1.008
$^{10}\text{BF}_3$ - $^{11}\text{BF}_3$		0.988	0.992
$^{10}\text{BCl}_3$ - $^{11}\text{BCl}_3$		0.994	0.997
C_6H_6 - C_6D_6		0.995	0.975
$^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ - $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$		0.997	0.998
$^{12}\text{CS}_2$ - $^{13}\text{CS}_2$		0.998	0.999

Bigelcisen 推导出同样结果并推广于多原子分子液体。设液相中分子平均作用力不因同位素取代而发生变化,此时有

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) \alpha \quad (5.123)$$

m_1, m_2 为分子中置换同位素原子的原子量, α 为被取代原子的特征参数。

由式 (5.123) 可以得到一系列重要推论。例如, 设 H_2 , HD , D_2 , HT 的蒸气压分别为 P_0, P_1, P_2, P_3 , 则有

$$\ln \frac{P_0}{P_1} = \frac{\alpha_{\text{H}}}{24} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} \right) = \frac{C}{2}$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\alpha_{\text{H}}}{24} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} \right) = \frac{C}{2}$$

式中

$$C = \frac{a_H}{24} \left(\frac{h}{kT} \right)^2$$

由之得到

$$\frac{P_0}{P_1} = \frac{P_1}{P_2}, \quad P_1^2 = P_0 P_2$$

这就是前面讲过的几何平均规则。

另一方面

$$\ln \left(\frac{P_0}{P_3} \right) = \frac{a_H}{24} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{3} \right) = \frac{2}{3} C$$

这说明 HT 的蒸气压比 D₂ 要高, 因为由之可得

$$\ln \frac{P_3}{P_2} = \frac{1}{3} C$$

这结论为实验所证明, 例如在 22K, $P_{HT} = 547.9 \text{ mmHg}$, $P_{D_2} = 458.5 \text{ mmHg}$ 。

根据同理, 我们不难证明前面的式 (5.117) 和 (5.118)。

利用式 (5.123) 还可以解释为什么 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 的挥发性正好处在 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 之间。设 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 和 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 的蒸气压分别为 P_0 、 P_1 、 P_2 , 由式 (5.123)

$$\ln \frac{P_0}{P_1} = \frac{a_c}{24} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{13} \right) = \frac{a}{156}$$

$$\ln \frac{P_0}{P_2} = \frac{a_0}{24} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{18} \right) = \frac{b}{144}$$

为了解释为什么 $\ln(P_0/P_1)$ 比 $\ln(P_0/P_2)$ 大, 就必须满足

$$\frac{a}{156} > \frac{b}{144}$$

或

$$a > \frac{13}{12} b$$

观测到的实验结果是

$$a \simeq 1.46b$$

由上面关系有

$$\frac{\ln(P_0/P_1)}{\ln(P_0/P_2)} = \frac{144a}{156b} = \text{常数}$$

即这比值与温度无关,这也为实验所证实。

5.6.3 水的蒸气压同位素效应

1961年 Bigeleisen 曾给出蒸气压同位素效应的计算公式

$$\begin{aligned} \ln \frac{P}{P^*} = & \ln\left(\frac{S^*}{S} f_c\right) - \ln\left(\frac{S^*}{S} f_g\right) + \frac{1}{RT} (PV - P^*V^*) \\ & + \left\{ \left(B_0P + \frac{1}{2} C_0P^2 \right)^* - \left(B_0P + \frac{1}{2} C_0P^2 \right) \right\} \\ & - G(\sigma^*, \sigma)_g \end{aligned} \quad (5.124)$$

式中 P/P^* 为蒸气压的同位素效应, $\left(\frac{S^*}{S} f_c\right)$ 和 $\left(\frac{S^*}{S} f_g\right)$ 分别为聚集相和气相的简化配分函数 (c ——聚集相, g ——气相)。后面的三项中第一项是聚集相在 mole 体积上的同位素效应, 第二项是气体非理想性的校正, 最后一项是气相中转动的量子化校正。

Van Hook 等首先应用 Bigeleisen 的模型计算了气-固色谱中的吸附分离效应, 随后又用来计算水和冰的蒸气压同位素效应。在 500K 以下的温度范围内, D_2O 的 mole 体积校正是极小的 [对于 $\ln(P/P^*) < 1 \times 10^{-4}$]; 气体的非理想性校正对 D_2O 在 100℃ 时为 21×10^{-4} , 200℃ 时为 146×10^{-4} ; 最后转动的量子化校正也是可以忽略不计的。于是只取式 (5.124) 的前两项有

$$\begin{aligned} \frac{P}{P^*} &= \frac{\frac{S^*}{S} f_c}{\frac{S^*}{S} f_g} \\ &= \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\left(\frac{u_i^*}{u_i}\right)_c}{\left(\frac{u_i^*}{u_i}\right)_g} \cdot \frac{e^{(u_i - u_i^*)_c/2}}{e^{(u_i - u_i^*)_g/2}} \cdot \frac{\left(\frac{1 - e^{-u_{ic}}}{1 - e^{-u_{ic}^*}}\right)}{\left(\frac{1 - e^{-u_{ig}}}{1 - e^{-u_{ig}^*}}\right)} \end{aligned}$$

$$\times \prod_{\substack{6 \\ \text{外}}} \left(\frac{u_i^*}{u_i} \right)_c \cdot e^{(u_i - u_i^*)/c^{1/2}} \cdot \left(\frac{1 - e^{-u_{ic}}}{1 - e^{-u_{ic}^*}} \right) \quad (5.125)$$

式中 $u_i = hc\omega_i/kT$ 。对于气相(理想气体)有 $3n - 6$ 个振动自由度(属于分子内部)。对于聚集相有 $3n$ 个自由度($3n - 6$ 个属于分子内部, 6 个属于分子间)。最后式(5.125)简化为

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T} \quad (5.126)$$

式中 A 项是对于低激发(正常晶格)模型的一级量子校正, B 项是零点能差的差值

$$A = \frac{1}{24} \left(\frac{h}{k} \right)^2 \sum_A (\omega_{Ac}^2 - \omega_{Ac}^{*2}), \quad u_A \ll 2\pi \quad (5.127)$$

$$B = \frac{hc}{2k} \sum_B \{ (\omega_{Bc} - \omega_{Bc}^*) - (\omega_{Bg}^* - \omega_{Bg}^*) \} \quad u_B > 2\pi \quad (5.128)$$

这是从简谐振子模型考虑的, 加上非谐性校正后式(5.128)成为

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad (5.129)$$

Van Hook 对 18 种水的同位素分子在固态($-40-0^\circ\text{C}$)和液态($0-130^\circ\text{C}$)时的蒸气压比进行了计算, 表为公式

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{P_x} \right) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad (5.130)$$

与 x 相对应的 17 种同位素水分子的参数值见表 5.15。

用式(5.130)计算得到的理论值与实验值符合得较好, 比较如下:

$t(^{\circ}\text{C})$	$\ln(P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}/P_{\text{H}_2^{17}\text{O}})$		$\ln(P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}/P_{\text{H}_2^{18}\text{O}})$		$\ln(P_{\text{D}_2^{16}\text{O}}/P_{\text{D}_2^{18}\text{O}})$	
	计 算	测 定	计 算	测 定	计 算	测 定
20	0.0053	—	0.0101	0.0094	0.0088	0.0078
40	0.0043	0.0046	0.0081	0.0081	0.0070	0.0067
90	0.0025	0.0030	0.0048	0.0054	0.0040	0.0045

表 5.15 同位素水的蒸气压同位素效应

$$\ln \frac{P_{H_2O}}{P_x} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C$$

x	固态 (-40—0°C)			液态 (0—130°C)		
	A	B	C	A	B	C
D ₂ ¹⁶ O	21577.6	69.3358	-0.305394	49314.9	-164.266	0.140049
T ₂ ¹⁶ O	33453.7	62.4058	-0.395542	68702.3	-244.687	0.224388
HD ¹⁶ O	11484.5	35.3315	-0.159290	26398.8	-89.6065	0.075802
HT ¹⁶ O	18464.5	31.0436	-0.207520	37813.2	-136.751	0.124096
DT ¹⁶ O	27722.4	66.5930	-0.351698	59313.4	-204.941	0.182686
H ₂ ¹⁷ O	933.651	1.0953	-0.002805	1057.8	-2.2400	0.000666
H ₂ ¹⁸ O	1740.59	2.2965	-0.005793	1991.1	-4.1887	0.001197
D ₂ ¹⁷ O	22420.6	70.3787	-0.308791	50338.2	-166.780	0.141349
T ₂ ¹⁷ O	34316.8	62.7057	-0.397903	69673.3	-247.236	0.225912
HD ¹⁷ O	12362.4	36.5554	-0.162766	27458.3	-92.0736	0.076889
HT ¹⁷ O	19352.5	31.9501	-0.210616	38848.4	-139.232	0.125273
DT ¹⁷ O	28574.4	67.2863	-0.354632	60314.1	-207.488	0.184111
D ₂ ¹⁸ O	23206.1	71.0812	-0.311421	51251.8	-169.027	0.142509
T ₂ ¹⁸ O	35062.5	63.1985	-0.400488	70552.4	-249.589	0.227388
HD ¹⁸ O	13218.3	37.0783	-0.164751	28384.7	-94.1726	0.077717
HT ¹⁸ O	20154.1	32.7122	-0.213328	39792.0	-141.572	0.126515
DT ¹⁸ O	29345.9	67.8547	-0.357205	61222.2	-209.853	0.185518

表 5.16 电解质对 D₂O 和 H₂O 的等压点的影响

电解质	浓度 (mol 分数)	等压点降低 (K)	电解质	浓度 (mol 分数)	等压点降低 (K)
AgF	0.100	12	LiI	0.150	114
KF	1.100	30	LiI	0.100	50
KCl	0.110	74	LiI	0.0005	0
KBr	0.010	68	ZnI ₂	0.100	46
KI	0.103	81	Na ₂ SO ₄	0.100	0
NaI	0.093	67	K ₃ PO ₄	0.100	137

由于蒸气压的同位素效应与聚集相中分子间的作用力有关, 所以溶质的存在将改变分子间的作用力, 而对 α_p 有影响。对体积较小的离子如 Li⁺, F⁻ 的影响较小, 而对体积大的离子如 I⁻, PO₄³⁻

则影响大,一些电解质对重水蒸气压的影响如表 5.16. 由这些实验可见,一些电解质可使等压点降低达 $\sim 100\text{K}$,这是由于电解质破坏了液体水中的氢键的结果(相当于提高温度破坏氢键).

5.6.4 蒸气压同位素效应的实验测定

由于目前关于液态的理论还不成熟,其分子间的作用力又十分复杂,所以难以从理论上准确地计算蒸气压的同位素效应. 目前,用实验方法测定相平衡的同位素效应仍然是最可靠的. 若干同位素分子的蒸气压及 α_p 数据见附录 10.5.

蒸气压同位素效应的实验测定方法有以下几种:

(1) 差示压力计法

1936 年张青莲等测定重水蒸气压时是将纯 H_2O 和 D_2O 分别放在差示压力计的两臂内,并抽掉空气封好,这时液面上只有水的饱和蒸气. 将差示压力计置于恒温槽内,则由压力计两臂可以直接读出某一温度下的蒸气压差值, $\Delta P = P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{D}_2\text{O}}$. $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 是早已准确测定过的,所以 $P_{\text{D}_2\text{O}}$ 也不难求.

这是最直接的测定方法,长期以来应用这方法测定了 $^3\text{He}-^4\text{He}$; $^{14}\text{N}_2 - ^{15}\text{N}_2$; $^{14}\text{NH}_3 - ^{15}\text{NH}_3$; NH_3-ND_3 以及各种水同位素分子的 α_p 值. 虽然测压方法不断改进,但基本原理和结构还是一样的.

这方法的缺点是:许多重元素的蒸气压同位素效应很小,蒸气压差值就很难测定. 另外,纯的同位素化合物得来不易,例如几种氧同位素水是经过多年精馏才得到的. 在不纯的同位素化合物时,常常是测定不同浓度时的蒸气压值,再外推到纯同位素化合物的值,这当然会带来一定误差.

(2) Rayleigh 蒸馏法(减容蒸馏法)

Rayleigh 蒸馏是将量为 V_0 、同位素浓度为 x_0 的物质进行蒸馏(无回流),直到残液量为 V ,此时同位素浓度变为 x .

设同位素在蒸气中浓度为 y ,在某瞬间蒸出 dV 物质,此时有

$$y dV = d(xV) = x dV + V dx \quad (5.131)$$

由

$$\alpha_p = \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{y}{1-y}}$$

可得

$$y = \frac{x}{\alpha_p - (\alpha_p - 1)x}$$

所以有

$$\begin{aligned} \frac{x dV}{\alpha_p - (\alpha_p - 1)x} &= x dV + V dx \\ (\alpha - 1) \frac{dV}{V} &= \frac{dx}{x-1} - \frac{\alpha dx}{x} \end{aligned}$$

作定积分 $V_0 \rightarrow V, x_0 \rightarrow x$,

$$\begin{aligned} (\alpha_p - 1) \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} &= \int_{x_0}^x \frac{dx}{x-1} - \alpha_p \int_{x_0}^x \frac{dx}{x} \\ \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\alpha_p-1} &= \ln\left(\frac{x-1}{x_0-1}\right) - \ln\left(\frac{x}{x_0}\right)^{\alpha_p} \end{aligned}$$

最后有

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^{\alpha_p} \left(\frac{1-x_0}{1-x}\right) = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\alpha_p-1} \quad (5.132)$$

在 $x \ll 1$ 时

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{(\alpha_p-1)/\alpha_p} \quad (5.133)$$

此时

$$\frac{\alpha_p - 1}{\alpha_p} = \frac{\lg\left(\frac{x}{x_0}\right)}{\left(\lg\frac{V_0}{V}\right)} \quad (5.134)$$

这是 Rayleigh 减容蒸馏公式, 测定 x_0, x, V_0, V , 即可由上式求出 α_p 来。

(3) 精馏柱法

利用精馏柱法测定 α_p 通常是在全回流情况下精馏, 达到平衡

后分别测定柱顶和柱底样品中某一同位素的浓度 $x_{\text{底}}$ 和 $x_{\text{顶}}$ 。利用 Fenske 公式

$$\alpha_p^n = \frac{\frac{x_{\text{底}}}{1 - x_{\text{底}}}}{\frac{x_{\text{顶}}}{1 - x_{\text{顶}}}} \quad (5.135)$$

$$\alpha_p = \left[\frac{x_{\text{底}}(1 - x_{\text{顶}})}{x_{\text{顶}}(1 - x_{\text{底}})} \right]^{1/n} \quad (5.136)$$

式中 n 为精馏柱的理论塔板数 (包括蒸发器在内), 这是预先测定过的。利用此法曾测定过 $^{10}\text{BF}_3$ — $^{11}\text{BF}_3$; $^{10}\text{BCl}_3$ — $^{11}\text{BCl}_3$, ^{13}CO — ^{12}CO 等体系的 α_p 。应指出此法并不十分可靠, 因为在不同的体系和不同的操作条件下, n 值并不是不变的。

参 考 文 献

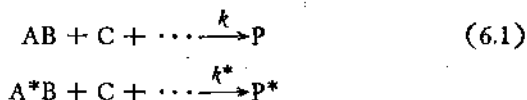
- [1] H. C. Urey, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 562.
- [2] J. Bigeleisen, M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
- [3] С. З. Рогинский, "Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций", Изд. АН СССР (1956).
- [4] Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, *ЖФХ.*, **29**, 523(1955).
- [5] И. Б. Рабьянович, *Усп. химии*, **31**, 101(1962).
- [6] W. A. van Hook, *J. Phy. Chem.*, **72**, 1234(1968).
- [7] R. F. Gould, (ed.), "Isotope Effects in Chemical Processes", ACS (1969)
- [8] P. A. Rock (ed.), "Isotope and Chemical Principles", ACS (1975).
- [9] G. Jancso, W. A. Van Hook, *Chem. Rev.*, **74**, 689(1974).

40.6 动力学同位素效应

6.1 同位素取代对化学反应速度的影响^[3]

发现重氢以后, Washburn 和 Urey 就预言含有 ^1H 的水比含有 ^2D 的水在电解时分解速度快. 1933 年 G.N. Lewis 和 Macdonald 用电解水的方法第一次得到接近纯的重水, 证实了同位素取代对化学反应速度确有影响.

在化学反应过程中, 反应物本身因同位素取代而改变了能态, 从而引起化学反应速度的差异, 这就是所谓的**动力学同位素效应**. 设有化学反应



式中分子 AB 与 C 等物质反应, 生成产物 P, 其反应速度常数为 k , 当 AB 分子中的 A 为其较重的同位素 A^* 取代后, 同样与 C 等物质反应, 生成产物 P^* , 其反应速度常数为 k^* . 我们定义动力学同位素效应 α

$$\alpha = \frac{k}{k^*} \quad (6.2)$$

当同位素取代对反应速度没有影响时, $k = k^*$, 此时 $\alpha = k/k^* = 1$, 是没有同位素效应. 若同位素取代对反应速度有影响, 此时 $k \neq k^*$, $\alpha = k/k^* \neq 1$, 是有同位素效应.

有时采用绝对动力学同位素效应 ε 来显示 α 偏离 1 的程度, ε 的定义为

$$\varepsilon = \frac{\alpha - 1}{\alpha}; \quad \alpha = \frac{1}{1 - \varepsilon} \quad (6.3)$$

在 $\varepsilon = 0$ 时, 动力学同位素效应为 0; $\varepsilon > 0$ 时 ($\alpha > 1$) 为正的
动力学同位素效应; $\varepsilon < 0$ 时 ($\alpha < 1$) 为负的动力学同位素效应。

对于大多数元素的同位素而言, 动力学同位素效应是很小的;
对于氘和氢, 动力学同位素效应常常很大, $\alpha = k_H/k_D$ 常常可以达
到 2—10 左右。早在 1934 年, Farkas 兄弟、Johnston 等人就研究
了金属与水反应的同位素效应, 他们所得的结果综合在表 6.1 中。

表 6.1 金属与水反应时的同位素效应

金 属	试 剂	$t(^{\circ}\text{C})$	k_H/k_D
Li	H_2O	30	1.85
	H_2SO_4	40	1.49
Na	H_2O	30	2.6
	H_2SO_4	40	2.9
K	H_2O	30	1.44
Mg	H_2SO_4	30	1.65
Ca	H_2O	30	1.41
	H_2O	90	1.57
	H_2SO_4	90	1.30
Zn	H_2SO_4	30	6.1
		90	5.6
Al	H_2SO_4	30	4.5
	NaOH	30	4.9
Si	NaOH	90	2.3
Fe	H_2SO_4	30	6.6
	H_2SO_4	90	4.3
Mn	H_2SO_4	90	5.6

某些化合物与水反应的同位素效应也有许多测定。例如 CaC_2
与水反应, 在 50—60 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha = 1.2$; Al_4C_3 与水反应, 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha =$
3.9; 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha = 2.44$; Ca_3P_2 与水反应, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha = 2.4$;
 Fe_2S_3 与硫酸(34%)反应, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha = 2.5$ 。

以后, 研究了氢和氘参与的各种气相反应, 并利用化学反应动
力学的碰撞理论解释动力学同位素效应。Eyring 等提出过渡状态
理论以后, 又建立起动力学同位素效应的统计理论。而动力学同
位素效应研究的范围也日益广泛, 成为研究化学反应动力学和机

理的重要手段之一。

6.2 动力学同位素效应的碰撞理论^[4]

在化学反应的经典碰撞理论中,反应速度常数 k 可用 Arrhenius 方程表示

$$\begin{aligned} k &= PZ e^{-Q/RT} \\ k^* &= P^* Z^* e^{-Q^*/RT} \end{aligned} \quad (6.4)$$

式中 Q 为反应的活化能, Z 为频率因子, P 为可几率因子, $*$ 表示在较重的同位素取代后相应的各项。

根据动力学同位素效应定义,由式(6.4)有

$$\alpha = \frac{k}{k^*} = \frac{PZ}{P^* Z^*} e^{-(Q-Q^*)/RT} \quad (6.5)$$

由于在同位素取代后, P 、 Z 、 Q 三个量都可能向不同方向变化,所以从理论上预测动力学同位素效应并不是简单的事,也难以很好地定量解决。

先讨论频率因子 Z , 由气体动力学理论,单位浓度的、质量分别为 M_{AB} 和 M_C 的分子,其碰撞频率

$$Z = \left(8\sigma RT \cdot \frac{M_{AB} + M_C}{M_{AB} M_C} \right)^{1/2} \bar{\sigma}^2 \quad (6.6)$$

式中 σ 为分子的碰撞直径, $\bar{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_{AB} + \sigma_C)$ 。

设同位素取代后分子的 σ 不变,即 $\sigma_{AB} = \sigma_{A^*B}$, 而 $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}^*$, 于是有

$$\begin{aligned} \frac{Z}{Z^*} &= \frac{\left(\frac{M_{AB} + M_C}{M_{AB} M_C} \right)^{1/2}}{\left(\frac{M_{A^*B} + M_C}{M_{A^*B} M_C} \right)^{1/2}} \\ &= \left[\frac{M_{A^*B}(M_{AB} + M_C)}{M_{AB}(M_{A^*B} + M_C)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (6.7)$$

再设同位素取代后可几率因子不变,即 $P = P^*$, 于是

$$\frac{P}{P^*} = 1 \quad (6.8)$$

代入式 (6.5) 得到

$$\alpha = \frac{k}{k^*} = \left[\frac{M_{A^*B}(M_{AB} + M_C)}{M_{AB}(M_{A^*B} + M_C)} \right]^{1/2} e^{-(Q-Q^*)/RT} \quad (6.9)$$

式 (6.9) 是由碰撞理论导出的动力学同位素效应的基本关系式。当 C 是较重的分子时, 可以认为

$$\frac{M_{AB} + M_C}{M_{A^*B} + M_C} \approx 1$$

此时式 (6.9) 变为

$$\alpha = \frac{k_H}{k_D} = \left(\frac{M_{A^*B}}{M_{AB}} \right)^{1/2} e^{-(Q-Q^*)/RT} \quad (6.10)$$

若分子 AB 也较重, 同位素取代后对 AB 分子的质量影响也很小, $M_{AB} \approx M_{A^*B}$, 此时可以认为

$$\frac{Z}{Z^*} \approx 1$$

式 (6.9) 变为

$$\alpha = \frac{k}{k^*} = e^{-(Q-Q^*)/RT} \quad (6.11)$$

以上关系是从气体反应推导的, 对于在溶液中进行的反应, 这些关系仍然近似地正确。

由此可见, 除了质量因素外, 由于同位素取代而引起的活化能变化, 对于反应速度的影响十分重要。下面讨论活化能的差别。

现代化学反应理论认为: 化学反应的进行是反应物 AB 与 C 等先生成一个不稳定的活化配体 $A \cdot B \cdot C$, 活化配体分

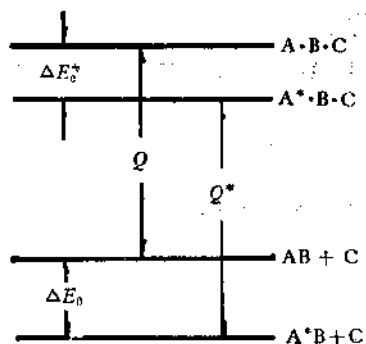


图 6.1 反应 (6.1) 的能级图

解后生成产物。反应进行需要越过这个能垒,这就是反应的活化能 Q , 活化能 Q 等于活化配体的能级和起始体系的能级之差。

反应 (6.1) 的能级如图 6.1 所示。这里 * 表示较重的同位素。由于在分子结构相同时, 重同位素取代轻同位素后, 振动频率降低, 所以含有重同位素的体系的能级要比轻同位素的体系的能级低。由图 6.1 可见, 活化能差 ΔQ

$$\Delta Q = Q - Q^* = \Delta E_0^* - \Delta E_0 \quad (6.12)$$

式中, $\Delta E_0 = E_{0AB} - E_{0A^*B}$

$$\Delta E_0^* = E_{0A \cdot B \cdot C} - E_{0A^* \cdot B \cdot C}$$

即活化能差 ΔQ 等于活化配体因同位素取代而降低的能级 ΔE_0^* 与 AB 和 A*B 分子的零点能差 ΔE_0 之差。

如式 (3.25), ΔE_0 可由光谱数据求得。问题在于如何求 ΔE_0^* 的值, 这在没有活化配体的结构数据时是难以求算的。

在大多数情况下, 在活化配体中的化学键比未反应分子的化学键弱, 因而振动频率减小。所以 $\Delta E_0^* < \Delta E_0$, 这时 ΔQ 一般为负值, 而 $\alpha > 1$, 是正的动力学同位素效应。

若参加反应的是自由原子 A 和 A*, 由于原子没有零点振动能, 这时 $\Delta E_0 = 0$, 就有 $\Delta Q = \Delta E_0^*$, 为正值。在式 (6.11) 的情况下 $\alpha < 1$, 就可以出现负的动力学同位素效应。

对于一些极简单的反应, 应用碰撞理论可以得到与实验相近的结果。

(1) 氢原子复合为分子

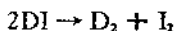
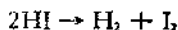


此时 $\Delta E_0 = 0$, 若认为 $\Delta E_0^* \approx 0$, 这时 $\Delta Q = 0$ 。由式 (6.9) 得到:

$$\alpha = \frac{k_H}{k_D} = 1.41$$

与实验值 $\alpha = 1.36$ 很符合。

(2) 碘化氢的分解



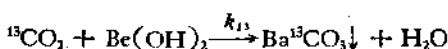
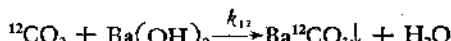
由 HI 的光谱数据, $\omega_0 = 2309.53\text{cm}^{-1}$, DI, $\omega_0 = 1640.3\text{cm}^{-1}$, 求得 $\Delta E_0 = 3.97\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

设 $\Delta E_0^\ddagger = 0$, 则 $\Delta Q = -\Delta E_0 = -3.97\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由 (6.11) 求得在 700K 时

$$\alpha = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = e^{-\Delta E_0/RT} = 2.00$$

与实验值 $\alpha = 1.5-2.0$ 基本符合.

(3) CO_2 被碱吸收:

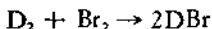
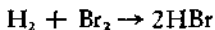


对于此反应可以认为 $\Delta Q \approx 0$, 此时采用式 (6.10).

$$\alpha = \frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{M_{^{13}\text{CO}_2}}{M_{^{12}\text{CO}_2}} \right)^{1/2} \\ = \left(\frac{45}{44} \right)^{1/2} = 1.012$$

实验测定值为 1.014 ± 0.002 , 说明与计算值相符.

(4) 溴化氢的生成



由光谱数据得到 $\Delta E_0 = 7.75\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 若令 $\Delta E_0^\ddagger = 0$, 则 $\Delta Q = -\Delta E_0 = -7.75\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由之求得

$$\alpha = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = 7.2$$

但实验值为 5.4, 偏差较大.

由上述几个例子可以看到, 在用碰撞理论估算动力学同位素效应时, 由于缺乏活化配体的结构数据, 一般简单地设 $\Delta E_0^\ddagger = 0$. 在例 (2) 中, 由于 HI 和 DI 的活化配体中的键几乎是断开的, 因

而 $\Delta E^\ddagger$ 非常小, 所以结果与实验值符合。而在例 (4) 则假定 $\Delta E^\ddagger = 0$ 就有问题, 结果偏离实验值较大。当然, 未尝不可以由理论值和实验值的差去估算 $\Delta E^\ddagger$ 的大小。对于例 (4) 生成溴化氢的反应可以得到 $\Delta E^\ddagger = 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但这只能作一般参考, 并不能当作可靠的数据。

对于除氢以外的元素化合物的动力学同位素效应, 由于 ΔE_0 和 $\Delta E^\ddagger$ 都非常小, 一般设 $\Delta Q = 0$, 这时

$$\alpha = \frac{k}{k^*} = \left[\frac{M_{A^*B}(M_{AB} + M_C)}{M_{AB}(M_{A^*B} + M_C)} \right]^{1/2} \quad (6.13)$$

由式 (6.13) 求得的纯由质量引起的动力学同位素效应值 (与温度无关) 在数量级上是正确的。

在由实验数据求动力等同位素效应时是比较速度常数, 但有时要引入分子几何的几率校正。例如在比较 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 和 $\text{D}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{DCl}$ 时, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 偏离 1 是由同位素效应引起的。但在比较 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 和 $\text{HD} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{DCl}$ 时, 应考虑到 Cl_2 只有一半生成 DCl , 因而甚至在没有同位素效应时, 由分析数据也会得到 $k_{\text{H}_2}/k_{\text{HD}} = 2$ 。显然, 这时同位素效应的值应该是

表 6.2 氘取代氢的动力学同位素效应值

反 应		$T(\text{K})$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
$\text{H} + \text{H}$	$\text{D} + \text{D}$	298	1.36
$\text{H} + \text{P}-\text{H}_2$	$\text{D} + \text{P}-\text{D}_2$	880	2.5
$\text{H} + \text{HCl}$	$\text{H} + \text{DCl}$	298	2.3
$\text{H} + \text{HCl}$	$\text{D} + \text{HCl}$	298	3
$\text{Na} + \text{HCl}$	$\text{Na} + \text{DCl}$	513	1.2
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2$	$\text{D}_2 + \text{Cl}_2$	300	3
$\text{H}_2 + \text{Br}_2$	$\text{D}_2 + \text{Br}_2$	850	5.4
$\text{H}_2 + \text{I}_2$	$\text{D}_2 + \text{I}_2$	703	2.0
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	$\text{D}_2 + \text{O}_2$	833	1.6
$\text{H}_2 + \text{NO}$	$\text{D}_2 + \text{NO}$	1073	1.4
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$\text{D}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	825	2.5
$\text{HI} \rightarrow$	$\text{DI} \rightarrow$	700	1.5—2.0
$\text{NH}_3 \rightarrow$	$\text{ND}_3 \rightarrow$	953	1.5

$k_{\text{H}_2}/2k_{\text{H}_2\text{O}}$ 。不注意这点会造成很大的误差。

上页表 6.2 列出了氘取代氢时一系列简单气相反应的动力学同位素效应值。

6.3 动力学同位素效应的统计理论^[1-4]

在碰撞理论中有几个问题难以解决,所以在应用时假设可几率因子 $P = P^*$, 又假设活化络合体的零点能差 $\Delta E^* = 0$ 。这都将使计算结果不准。

在过渡状态理论中,假定化学反应的进行都要经过一个中间的不稳定的配合物(活化配体)的形成和分解的阶段。从原则上讲,可以把生成产物 P 的反应速度 w 表达为,活化配体的浓度 c^* 与平均寿命 τ 的倒数和传递系数 χ 的乘积

$$w = \frac{1}{\tau} \chi c^* \quad (6.14)$$

传递系数 χ 是活化配体向正逆两个方向转化几率之比。而 τ^{-1} 是 $\chi = 1$ 时的过渡频率。

由于活化配体的浓度 c^* 与原始反应物的浓度处于平衡,所以有

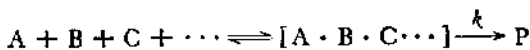
$$c^* = K^* f(C_A, C_B, C_C, \dots) \quad (6.15)$$

式中 K^* 为活化配体与原始反应物间的平衡常数, $C_A, C_B, C_C, \dots$ 为原始反应物的浓度。

将 (6.15) 代入 (6.14) 得到

$$w = \frac{1}{\tau} \chi K^* f(C_A, C_B, C_C, \dots) \quad (6.16)$$

我们可以把反应写作



反应过程的势能曲线如图 6.2。显然,生成产物 P 的速度常数 k 与反应速度 w 的关系是

$$w = kf(C_A \cdot C_B \cdot C_C, \dots) \quad (6.17)$$

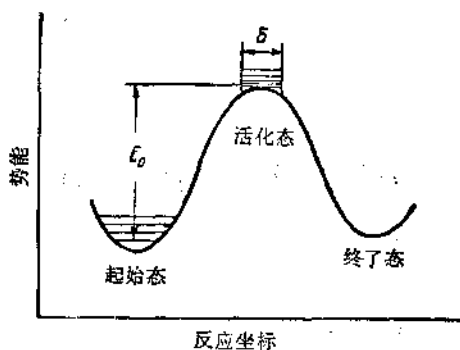


图 6.2 反应的势能曲线

所以有

$$k = \frac{1}{\tau} x K^* \quad (6.18)$$

若在一个均相气相反应中, 反应分子 A 有同位素取代 A*, 因而产物也有同位素取代分子 P*, 即



由式 (6.18) 有

$$k^* = \frac{1}{\tau^*} \chi^* K^{**} \quad (6.19)$$

动力学同位素效应

$$\alpha = \frac{k}{k^*} = \frac{K^*}{K^{**}} \cdot \frac{\chi}{\chi^*} \cdot \frac{\tau}{\tau^*} \quad (6.20)$$

式中平衡常数 K^* 和 K^{**} 用原始反应物和活化配体的浓度或配分函数表示:

$$K^* = \frac{C^*}{C_A \cdot C_B \cdot C_C \cdots} = \frac{Q^*}{Q_A Q_B Q_C \cdots} \quad (6.21)$$

$$K^{**} = \frac{C^{**}}{C_A^* \cdot C_B^* \cdot C_C^* \cdots} = \frac{Q^{**}}{Q_A^* Q_B^* Q_C^* \cdots}$$

$$\frac{K^*}{K^{**}} = \frac{C^* \cdot C_A^*}{C^{**} \cdot C_A} = \frac{Q^* Q_A^*}{Q^{**} Q_A} \quad (6.22)$$

代入式 (6.20)

$$\alpha = \frac{k}{k^*} = \frac{Q^* Q_A^* \chi \tau^*}{Q^{**} Q_A \chi^* \tau} \quad (6.23)$$

下面讨论过渡频率 τ^{-1}

$$\tau^{-1} = \frac{\bar{V}}{\delta} \quad (6.24)$$

式中 $\bar{V}$ 为活化配体在势垒上进行的平均速度, δ 为势垒顶部的宽度(见图 6.2)

$$\bar{V} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (6.25)$$

这里 k 为 Boltzmann 常数, m 为活化配体在沿着过渡坐标方向的有效质量, 所以

$$\tau^{-1} = \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (6.26)$$

在这里未考虑隧道势垒穿透的校正。这项校正对于低温时的氢同位素是不可忽略的。根据 Wigner 的考虑要加上一个校正项 $(1 - u_L^2/24)$

$$u_L = hc\omega_L/kT \quad (6.27)$$

式中 ω_L 为沿着过渡坐标方向伸张的特征振动频率。校正后

$$\tau^{-1} = \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{1}{24} \left(\frac{hc\omega_L}{kT} \right)^2 \right] \quad (6.28)$$

在不考虑隧道效应校正时, 设同位素取代后势垒宽度不变, 即 $\delta = \delta^*$, 这时有

$$\frac{\tau^*}{\tau} = \left(\frac{\bar{m}^*}{\bar{m}} \right)^{1/2} \quad (6.29)$$

代入式 (6.23) 后得到

$$\frac{k}{k^*} = \left(\frac{\chi}{\chi^*} \right) \left(\frac{\bar{m}^*}{\bar{m}} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_A^*}{Q_A} \right) \left(\frac{Q^{**}}{Q^{*}} \right) \quad (6.30)$$

这表达式是 Bigeleisen 首先得到的。

下面我们以下标 1 表示较轻的同位素取代体系, 以下标 2 表示较重的同位素取代体系, 则

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{\chi_1}{\chi_2}\right) \left(\frac{\bar{m}_2}{\bar{m}_1}\right)^{1/2} \left(\frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}}\right) \left(\frac{Q_1^*}{Q_2^*}\right) \quad (6.31)$$

若式(6.31)的计算值比1大,则为正常同位素效应或正同位素效应;若比1小,则为反常同位素效应或负同位素效应。

若将 Bigeleisen-Mayer 函数式(5.93)代入式(6.31)则有

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \left(\frac{\chi_1}{\chi_2}\right) \left(\frac{\bar{m}_2}{\bar{m}_1}\right)^{1/2} \frac{f_A}{f^*} \\ &= \frac{S_2^* S_1}{S_1^* S_2} \left(\frac{\chi_1}{\chi_2}\right) \left(\frac{\bar{m}_2}{\bar{m}_1}\right)^{1/2} \left[1 + \sum_i^{3n-6} G(u_i) \Delta u_i - \sum_i^{3n'-6} G(u_i^*) \Delta u_i^*\right] \end{aligned} \quad (6.32)$$

在考虑隧道效应校正时应乘上校正项,此时

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{S_2^* S_1}{S_1^* S_2} \left(\frac{\chi_1}{\chi_2}\right) \left(\frac{\bar{m}_2}{\bar{m}_1}\right)^{1/2} \left[1 + \sum_i^{3n-6} G(u_i) \Delta u_i \right. \\ &\quad \left. - \sum_i^{3n'-6} G(u_i^*) \Delta u_i^*\right] \left(1 + \frac{u_{l_2}^2 - u_{l_1}^2}{24}\right) \end{aligned} \quad (6.33)$$

在这里最不清楚的是 (χ_1/χ_2) 项,在计算一般反应的绝对速度时 χ 时常等于1/2,在计算动力学同位素效应时假定 $(\chi_1/\chi_2) = 1$ 。虽然对这假定的正确性有所争议,但差别不会太大。

对于有效质量 $(\bar{m}_2/\bar{m}_1)$ 项有不同处理方法。Slater 证明有效质量 $\bar{m}$ 在一定条件下可以等于一个折合质量 μ

$$\bar{m} \simeq \mu = \frac{mm'}{m+m'} \quad (6.34)$$

这个折合质量是用活化配体分解时直接分解的键两端的原子质量 m 和 m' 计算的,这时式(6.32)成为

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^{1/2} \frac{f_A}{f^*} \quad (6.35)$$

式中

$$\left(\frac{\bar{m}_2}{\bar{m}_1}\right)^{1/2} = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^{1/2} = \left[\frac{m_2(m+m_1)}{m_1(m+m_2)}\right]^{1/2} \quad (6.36)$$

例如在活化配体中分解 $^{14}\text{N}-^{12}\text{C}$ 和 $^{14}\text{N}-^{13}\text{C}$ 键,则 $m = 14$,

$$m_1 = 12, m_2 = 13.$$

Eyring 的理论中的处理方法不同, 这是在过渡状态时由活化配体的振动项中分出一项, 其振动方向沿着分解键的方向变为平动。这时配体的振动配分函数只有 $3n' - 7$ 项, 而沿着过渡状态坐标分出的平动项, 由式 (5.49)

$$Q_T = \frac{(2\pi\bar{m}kT)^{1/2}}{h} - 8 \quad (6.37)$$

将式 (6.26) 和 (6.37) 代入式 (6.18) 得到

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B Q_C \cdots} \quad (6.38)$$

从而消去了有效质量 $\bar{m}$, 由之得到

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{\chi_1}{\chi_2}\right) \left(\frac{Q_{A_1}}{Q_{A_2}}\right) \left(\frac{Q_T^\ddagger}{Q_T^\ddagger}\right) \quad (6.39)$$

式 (6.39) 和 (6.30) 都是基本计算公式。但不同的是式 (6.30) 中活化配体有 $3n' - 6$ 个振动项, 而式 (6.39) 中则有 $3n' - 7$ 个振动项。显然, 由于处理方法不同, 计算结果也会有差别, 这是用统计力学方法处理热力学同位素效应和动力学同位素效应不同之处。热力学同位素效应是单值的, 而动力学同位素效应则由于对反应机理和活化配体的结构理解不同, 就产生不同的处理方法, 其结果也就不一样。

现将配分函数比的标准方程式 (5.69) 代入 (6.39) 后得到:

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1}{\chi_2} \cdot \frac{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2}}{\left(\frac{M_2^\ddagger}{M_1^\ddagger}\right)^{3/2}} \cdot \frac{\left(\frac{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}}{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}}\right)^{1/2}}{\left(\frac{I_{A_1}^\ddagger I_{B_1}^\ddagger I_{C_1}^\ddagger}{I_{A_2}^\ddagger I_{B_2}^\ddagger I_{C_2}^\ddagger}\right)^{1/2}} \cdot \frac{\frac{S_1}{S_2}}{\frac{S_1^\ddagger}{S_2^\ddagger}} \\ \times \frac{\prod_i^{3n-6} \frac{1 - e^{-u_{i1}}}{1 - e^{-u_{i2}}}}{\prod_i^{3n'-7} \frac{1 - e^{-u_{i1}^\ddagger}}{1 - e^{-u_{i2}^\ddagger}}} \cdot \frac{\exp\left[\sum_i^{3n-6} (u_{i1} - u_{i2})/2\right]}{\exp\left[\sum_i^{3n'-7} (u_{i1}^\ddagger - u_{i2}^\ddagger)/2\right]} \quad (6.40) \end{aligned}$$

将式(6.40)右边的对称数 S 和传递系数 χ 移到等式左边得到

$$\begin{aligned} \text{HRR} &= \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{S_2 S_1^\ddagger}{S_1 S_2^\ddagger} \cdot \frac{\chi_2}{\chi_1} \\ &= \text{MMI} \cdot \text{EXC} \cdot \text{ZPE} \end{aligned} \quad (6.41)$$

HRR 是简谐速度比 (harmonic rate ratio). 式中 MMI (mass, moment of inertia) 项为分子量和转动惯量, EXC (excitation) 为激发态校正项, ZPE (zero point energy) 为零点能项, 相当于反应物和过渡态的零点振动能的差. 式(6.40)和(6.41)是在刚性转子, 简谐振子的条件下求得的标准统计计算公式.

对于活化配体同样可以利用 Teller-Redlich 规则式(5.70), 但是需要把沿反应坐标的一项主要振动频率 $\omega_{L_1}^\ddagger$ 分离出来, 结果

$$\begin{aligned} \text{HRR} &= \frac{\omega_{L_1}^\ddagger}{\omega_{L_1}^\ddagger} \cdot \frac{\prod_i^{3n-6} \frac{u_{i_2}}{u_{i_1}}}{\prod_i^{3n'-7} \frac{u_{i_2}^\ddagger}{u_{i_1}^\ddagger}} \cdot \text{EXC} \cdot \text{ZPE} \\ &= \frac{\omega_{L_1}^\ddagger}{\omega_{L_2}^\ddagger} \cdot \text{VP} \cdot \text{EXC} \cdot \text{ZPE} \end{aligned} \quad (6.42)$$

式中 VP (vibrational frequency product) 为振动频率的积.

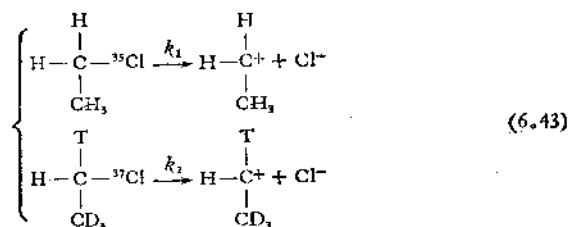
当温度 $T \rightarrow \infty$ 的极限情况下, $u \rightarrow 0$, $\text{ZPE} \rightarrow 1$, $\text{EXC} \rightarrow (\text{VP})^{-1}$. 在这时候, $\text{HRR} \rightarrow \omega_{L_1}^\ddagger / \omega_{L_2}^\ddagger$. 这说明简谐速度比在极限情况下仅仅是过渡状态下穿过能垒的特征频率比. 这与经典场合下求得的结果一致, 并说明当动力同位素效应偏离 ($\omega_{L_1}^\ddagger / \omega_{L_2}^\ddagger$) 时是由于量子效应的结果.

6.4 分子内的同位素效应和分子间的同位素效应^[1-4]

6.4.1 动力学同位素效应的分类

对于动力学同位素效应要考虑反应机理, 根据化学反应断开键的位置和同位素取代位置可以分为直接同位素效应和间接同位

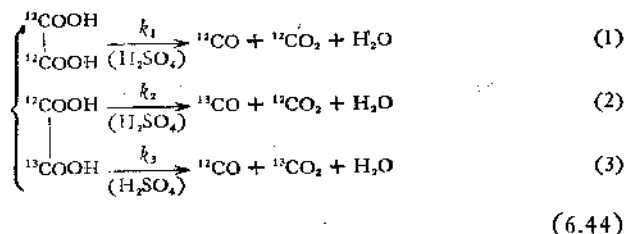
素效应两类。间接同位素效应又再分为两种。以下列反应为例：



在这反应中 $k_{^{35}\text{Cl}}/k_{^{37}\text{Cl}}$ 是直接同位素效应，在这时断开键是直接连着同位素取代原子的。 $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$ 是第一种间接同位素效应， $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 是第二种间接同位素效应，在这时断开键上没有直接连着同位素取代原子。同位素取代原子与断开键的原子直接相连的是第一种效应，与断开键的原子不直接相连的是第二种效应。

由一个同位素取代原子所引起的间接同位素效应约比直接同位素效应(对同样的同位素原子而言)大约小 10 个数量级，即 $\varepsilon_p \approx 10\varepsilon_s$ ，或 $\alpha_p \approx \alpha_s^{10}$ 。

Bigeleisen 又把直接动力学同位素效应分为分子间的和分子内的同位素效应两种类型。以草酸分解时的同位素效应为例



先看(2)和(3)两个反应，这一对反应的起始分子都一样，但由于键断开的位置不同，而产生同位素组成不同的产物。当 $k_2 = k_3$ 时，亦即没有同位素效应时，在生成的 CO 和 CO₂ 中的碳同位素的组成相同。若 $k_2 \neq k_3$ 时，即有同位素效应时，这时生成的 CO 和 CO₂ 中碳同位素的组成就不一样。这样在同一分子内因两种键的断裂方式而引起的同位素效应叫分子内的同位素效应，即 $\alpha = k_2/k_3$ 。

再由整个分解过程来看,两种不同的同位素分子的分解速度不同将使反应物的同位素组成随反应进程而改变。这是分子间的同位素效应,即 $\alpha = k_1/(k_2 + k_3)$ 。

6.4.2 分子内的同位素效应

处理分子内的同位素效应时,问题可以大为简化。由 (6.35)

$$\frac{k_2}{k_3} = \left(\frac{\mu_3}{\mu_2} \right)^{1/2} \frac{f_A}{f^*}$$

此处由于进行比较的起始反应同位素分子的化学组成和同位素组成都相同,所以

$$f_A = \frac{S_1}{S_2}$$

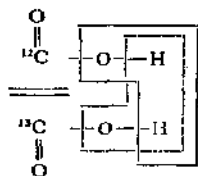
对于上节反应 (2) 和 (3) 来说,活化配体是类似的(同位素异构分子),可以认为

$$f^* \approx \frac{S_1^*}{S_2^*}$$

在 $\frac{S_1^* S_2}{S_2^* S_1} = 1$ 时,得到

$$\frac{k_2}{k_3} = \left(\frac{\mu_3}{\mu_2} \right)^{1/2} \quad (6.45)$$

对于式(6.44),反应(2)和(3)可以假定按下列图式分解



按实线脱水为反应(2),按虚线脱水为反应(3),引起同位素效应的关键是 C—O 键的断开。所以按 Slater 的处理法,由 (6.36)

$$\begin{aligned} \frac{k_2}{k_3} &= \left(\frac{\mu^{13\text{C}-16\text{O}}}{\mu^{12\text{C}-16\text{O}}} \right)^{1/2} \\ &= \left[\frac{13(12 + 16)}{12(13 + 16)} \right]^{1/2} = 1.023 \end{aligned}$$

在 100°C 时,实验值 $k_2/k_3 = 1.027$, 结果很符合。

由式(6.45)可看出分子内的同位素效应与温度没有关系。为了方便起见,计算出一些键的 μ 和 $\mu^{1/2}$ 值,列于表 6.3。一些成对键的分子内的同位素效应计算列于表 6.4。

表 6.3 一些键的 μ 和 $\mu^{1/2}$

键	μ	$\mu^{1/2}$	键	μ	$\mu^{1/2}$
$^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$	6.0	2.45	$^{12}\text{C}-\text{H}$	0.92	0.96
$^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$	6.24	2.50	$^{13}\text{C}-\text{H}$	0.93	0.96
$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$	6.5	2.55	$^{12}\text{C}-\text{D}$	1.71	1.32
$^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$	6.86	2.62	$^{14}\text{N}-\text{H}$	0.93	0.97
$^{13}\text{C}-^{16}\text{O}$	7.17	2.68	$^{15}\text{N}-\text{H}$	0.94	0.97
$^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$	7.2	2.68	$^{14}\text{N}-\text{D}$	1.75	1.32
$^{12}\text{C}-^{14}\text{N}$	6.46	2.54	$^{16}\text{N}-^{16}\text{O}$	7.47	2.73
$^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$	6.74	2.60	$^{15}\text{N}-^{16}\text{O}$	7.74	2.78
$^{14}\text{C}-^{15}\text{N}$	6.66	2.58	$^{14}\text{N}-^{18}\text{O}$	7.88	2.81

表 6.4 成对键的分子内同位素效应

键	$^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$	$^{12}\text{C}-^{14}\text{N}$ $^{12}\text{C}-^{15}\text{N}$	$^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$ $^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}-\text{H}$ $^{12}\text{C}-\text{D}$	$^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$ $^{13}\text{C}-^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ $^{15}\text{N}-^{16}\text{O}$
α	1.020	1.016	1.025	1.37	1.006	1.018
键	$^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ $^{16}\text{N}-^{18}\text{O}$	$^{14}\text{N}-\text{H}$ $^{15}\text{N}-\text{H}$	$^{14}\text{N}-\text{H}$ $^{16}\text{N}-\text{D}$	$^{12}\text{C}-\text{H}$ $^{13}\text{C}-\text{H}$	$^{13}\text{C}-^{16}\text{N}$ $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$	
α	1.029	1.00	1.36	1.00	1.024	

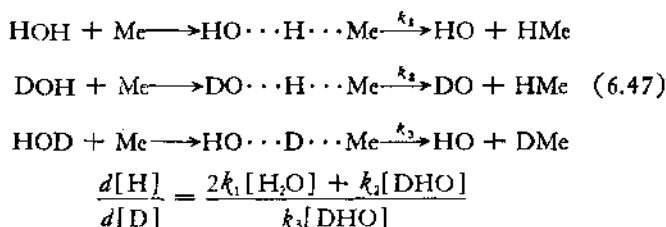
表 6.5 中列出了一些分子内同位素效应的实验值和理论值。由之可以看到,对较重元素同位素而言,实验值与理论值相当符合。但对氢同位素说来,差别往往较大。

6.4.3 分子间的同位素效应

对于分子间的同位素效应可由式(6.32)或(6.42)计算。这和反应分子和活化络合体结构有关,一般需作各种简化处理。

式中没有活化配体的项，同位素效应是由反应物的振动能差引起的。 ω_{k_1} 和 ω_{k_2} 是在反应中起优势作用键的振动频率。

下面用这方法计算普通水和半重水的电解分离系数 α 。在电极上的反应可以写作



式中 $[\text{H}]$ 和 $[\text{D}]$ 是氢和氘在水分子中的浓度（原子分数）。由于在这三个反应中 k_1 与 k_2 差别不大，可认为 $k_1 \simeq k_2$ 。所以

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{d[\text{D}]} &= \frac{k_1\{2[\text{H}_2\text{O}] + [\text{DHO}]\}}{k_3[\text{DHO}]} = \frac{k_1}{k_3} \frac{[\text{H}]}{[\text{D}]} \\ \frac{d \ln [\text{H}]}{d \ln [\text{D}]} &= \frac{k_1}{k_3} = \alpha = \frac{\text{sh}\left(\frac{u_{\text{OH}}}{2}\right)}{\text{sh}\left(\frac{u_{\text{OD}}}{2}\right)} \quad (6.48) \end{aligned}$$

已知 25°C 时 $\omega_{\text{OH}} = 3654\text{cm}^{-1}$ ， $\omega_{\text{OD}} = 2666\text{cm}^{-1}$ （已作非谐性校正），由(3.48)求得 $\alpha = 10.8$ ， α 与 T 有关（ $u = hc\omega/kT$ ）。 α 的温度系数是负的。

曾由实验测定，在碱性介质中，用 Ag ， Ni ， Pt ， Au ， Cu 和 Pb 等作阴极时的电解分离系数 $\alpha \simeq 6-7$ ，并且温度系数是负的。在酸性介质中，用 Hg ， Sn ， Pb ， Pt 等作阴极时 $\alpha \simeq 3$ 。与理论值偏离的原因是由于水的电解机理很复杂，有时别的机理要起作用。例如，在电极表面生成的 H 和 D 原子还可能与水分子进行交换，在室温下交换反应的平衡常数约等于 3。而交换速度则与电极材料、介质性质等条件有关。在用涂铂黑的铂电极电解时，由于铂黑对交换反应的催化作用， α 一般总是等于 3。在应用软钢、大电流密度电解时，由于电解速度快，生成的氢来不及与水交换就形

成氢分子逸出。这时分离系数可达 10—12, 接近理论值。这里可以把理论值看作是电解分离系数的最大极限值。

可以计算若干同位素的最大同位素效应。对于氢和氘的计算列于表 6.6。

表 6.6 最大的同位素效应

键	k_H/k_D					
	0°C	25°C	100°C	200°C	300°C	500°C
C—H/C—D	8.3	6.9	4.7	3.4	2.7	2.1
N—H/N—D	10.3	8.5	5.5	3.9	3.0	2.2
O—H/O—D	12.6	10.6	6.6	4.4	3.4	2.5

对于一些双原子同位素分子, 若参加化学反应是解离机理, 即反应的决定步骤是分子解离为原子, 其分子间的同位素效应同样可用式 (6.46) 计算。即

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{sh} \left(\frac{hc\omega_1}{2kT} \right)}{\text{sh} \left(\frac{hc\omega_2}{2kT} \right)} = \frac{\text{sh} \left(\frac{u_1}{2} \right)}{\text{sh} \left(\frac{u_2}{2} \right)} \quad (6.49)$$

对于一些双原子同位素分子的同位素效应计算如表 6.7 所示。对于复杂分子若根据上述假设, 只考虑断开键, 相当于双原子分子解离模型, 而这里表 6.7 中列出的值可以作为最大的动力学同位

表 6.7 双原子同位素分子的动力学同位素效应

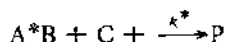
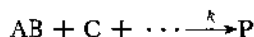
同 位 素 分 子	$\omega_1(\text{cm}^{-1})$	$\omega_2(\text{cm}^{-1})$	$K_1/K_2(25^\circ\text{C})$	$K_1/K_2(200^\circ\text{C})$
C—H/C—D	3015	2212	6.95	3.39
C— ¹² C/C— ¹³ C	1129	1107	1.055	1.036
C— ¹² C/C— ¹⁴ C	1129	1088	1.105	1.069
C— ¹⁴ N/C— ¹⁵ N	1134	1116	1.044	1.029
C— ¹⁶ O/C— ¹⁸ O	1113	1086	1.068	1.045
C— ³² S/C— ³⁴ S	915	908	1.017	1.012
C— ³⁵ Cl/C— ³⁷ Cl	804	798	1.015	1.010

素效应的值来考虑。例如丙二酸在 80% 硫酸中的分解反应，在 56—129℃ 时，分子间的同位素效应为 1.034—1.045，与理论值基本符合。

6.5 由实验数据求算动力学同位素效应

动力学同位素效应只是在比较简单的条件下，才能由理论计算出比较满意的结果。必须通过实验测定在某一条件下动力学同位素效应的真实数值。但是，想要直接比较不同同位素分子的反应速度是很困难的，不但不准确，而且常常无法测定，所以通常是测量不同反应进程时，反应物和生成物的同位素组成；测定同位素组成的变化，由之求得动力学同位素效应的值。

A. И. Бродский 推导出计算动力学同位素效应的一般公式，这个公式可以概括许多人使用的各类公式。对于反应 (6.1)



两个并行反应的动力学方程为

$$\begin{aligned} -d[AB]/dt &= k[AB][C] \cdots \\ -d[A^*B]/dt &= k^*[A^*B][C] \cdots \end{aligned} \quad (6.50)$$

相比得到

$$\frac{d[AB]}{[AB]} = \frac{k}{k^*} \frac{d[A^*B]}{[A^*B]}$$

或

$$d \ln [AB] = \alpha d \ln [A^*B] \quad (6.51)$$

设在反应起始时 ($t = 0$) 和进行到 t 瞬间反应物的总量 ($[AB] + [A^*B]$) 为 a_0 和 a ，而此时间位素 A^* 的浓度为 x_0 和 x (原子分数)。则

$$[AB] = a(1 - x), \quad [A^*B] = ax$$

由 0— t 对式 (6.51) 积分得到

$$\ln \frac{a(1-x)}{a_0(1-x_0)} = \alpha \ln \frac{ax}{a_0x_0} \quad (6.52)$$

再引入反应进行的分数 r

$$r = \frac{a_0 - a}{a_0}, \quad 1 - r = \frac{a}{a_0} \quad (6.53)$$

代入式 (6.52) 后得到

$$\left. \begin{aligned} (1-r)^{a-1} &= \left(\frac{1-x}{1-x_0} \right) \left(\frac{x_0}{x} \right)^\alpha \\ -\frac{\alpha-1}{\alpha} \ln(1-r) + \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{1-x}{1-x_0} \right) &= \ln \frac{x}{x_0} \end{aligned} \right\} \quad (6.54)$$

若测定起始时反应物的同位素浓度 x_0 和反应进行到 r 时残余反应物的同位素浓度 x , 就可利用式 (6.54) 求出 α 值。

若 A^* 含量十分小时, 则 $x_0 \ll 1$, 可得到低浓时的简化公式

$$\left. \begin{aligned} (1-r)^{a-1} &= \left(\frac{x_0}{x} \right)^\alpha \\ \frac{\alpha-1}{\alpha} &= \varepsilon = \frac{\ln(x_0/x)}{\ln(1-r)} \end{aligned} \right\} \quad (6.55)$$

或

反之, 在高浓时, 即 $x_0 = 1$ 时, 由式 (6.54) 得到

$$(1-r)^{a-1} = \left(\frac{1-x}{1-x_0} \right) \quad (6.56)$$

在大多数工作中, 尤其在放射性示踪原子时, 大都满足 $x_0 \ll 1$ 的条件。

有时测定产物 P 的同位素组成可能更方便一些。设产物的同位素浓度为 y , 由产物和未起反应的残余反应物之间同位素 A^* 的物料平衡, 有

$$\left. \begin{aligned} y(a_0 - a) + xa &= x_0a_0 \\ y &= \frac{x_0 - x(1-r)}{r} \\ x &= \frac{x_0 - ry}{1-r} \end{aligned} \right\} \quad (6.57)$$

代入式 (6.54) 得到

$$\left. \begin{aligned} \ln \left[\frac{1-x_0-r(1-y)}{1-x_0} \right] &= \alpha \ln \left(1 - \frac{ry}{x_0} \right) \\ \frac{1-x_0-r(1-y)}{1-x_0} &= \left(1 - \frac{ry}{x_0} \right)^\alpha \end{aligned} \right\} \quad (6.58)$$

当 $x_0 \ll 1$ 时

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{\ln(1-r)}{\ln \left(1 - \frac{ry}{x_0} \right)} \\ y &= \frac{x_0}{r} [1 - (1-r)^{1/\alpha}] \end{aligned} \right\} \quad (6.59)$$

这样,测定了反应物起始浓度 x_0 和反应进行 r 时产物浓度 y ,就可求出 α 值来。

如果在反应进行不久就进行分析,这时 $r \ll 1$,于是由式 (6.58) 得到

$$\alpha = \frac{x_0(1-y)}{y(1-x_0)} \quad (6.60)$$

当 $x_0 \ll 1$ 时

$$\alpha = \frac{x_0}{y} \quad (6.61)$$

式 (6.60) 和 (6.61) 常用于反应物 AB 大大过剩的情况,这时可以认为 x_0 在反应过程中不变。

最后,还可以在 t_1 和 t_2 之间取出一段产物,若分析其同位素组成为 z 。设 t_1 和 t_2 时反应进行的分数为 r_1 和 r_2 ,由 A^* 的物料平衡

$$z(a_1 - a_2) = y_2(a_0 - a_2) - y_1(a_0 - a_1) \quad (6.62)$$

$$z = \frac{y_2 r_2 - y_1 r_1}{r_2 - r_1} \quad (6.63)$$

由式 (6.59)

$$(1-r_1)^{1/\alpha} = 1 - y_1 r_1 / x_0$$

$$(1 - r_2)^{1/\alpha} = 1 - y_2 r_2 / x_0$$

代入式 (6.63) 得到

$$\frac{z}{x_0} = \frac{(1 - r_1)^{1/\alpha} - (1 - r_2)^{1/\alpha}}{r_2 - r_1} \quad (6.64)$$

测定 x_0, r_1, r_2, z , 可由式 (6.64) 求 α . 当 $r_2 - r_1$ 足够小时

$$\frac{z}{x_0} = \frac{1}{\alpha} (1 - r)^{-(\frac{\alpha-1}{\alpha})} \quad (6.65)$$

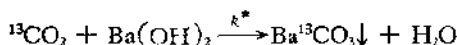
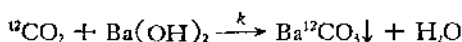
式中 $r = (r_1 + r_2)/2$, 即在 r 瞬间取一些产物进行分析, 由之求 α .

有时反应分数 r 测定有困难. 由式 (6.54) 和 (6.57) 消去 r , 在 $x_0 \ll 1$ 时有

$$\frac{1}{1 - \alpha} \ln\left(\frac{x}{x_0}\right) = \ln\left(\frac{1 - \frac{y}{x_0}}{1 - \frac{y}{x}}\right) \quad (6.66)$$

这样只要测定 x_0, x , 和 y 就可求出 α 值.

(1) CO_2 被碱液吸收时的同位素效应的实验测定



实验是用氮气载带已知同位素浓度的 CO_2 , 以一定流速依次通过五个装有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液的吸气瓶 [每瓶装 100ml 0.45N 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液], 然后用质谱计测定各瓶中沉淀下来的 BaCO_3 中的碳同位素组成, 由之求 α .

已知起始 CO_2 中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 之比, 即 $x_0 = 0.011096$. 气流中含 $\text{CO}_2 2.6\%$, 在 22°C 以 $11\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度通了 20 分钟. 测定结果如表 6.8.

数据中 r 是由生成的 BaCO_3 总量与每克酸中 BaCO_3 的量的比计算出来的. x/x_0 由物料平衡算出, 由式 (6.55) 求得

$$\alpha = 1.014 \pm 0.002$$

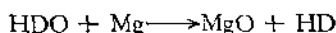
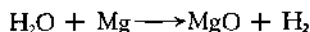
在前面曾用碰撞理论计算求得 $\alpha = 1.012$, 结果很符合.

表 6.8 CO_2 被碱液吸收时的同位素效应

吸收瓶号数	1	2	3	4	5
BaCO_3 量 (g)	1.57	0.75	0.32	0.06	痕量
BaCO_3 中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\%)$	0.010988	0.011156	0.011345	0.011537	—
反应分数 (r)	0.58	0.86	0.98	1	—
x/x_0	1.0123	1.0265	1.042	—	—
α	1.014	1.014	1.012	—	—

(2) 水蒸气在 600°C 时与金属镁反应的同位素效应

使氘浓度为 x_0 、量为 a_0 的水蒸气通过 600°C 的镁屑，发生反应



反应后，将未反应的水用于冰浴冻下，其量为 a ，氘浓度为 x 。生成的氢气通过 500°C 的 CuO 管再烧成水，用于冰浴冻下，其量为 b ，氘浓度为 y 。一组实验数据如下：

a_0	1.2908g	x_0	1.104%D
a	0.4823g	x	1.150%D
b	0.8051g	y	1.077%D

用式 (6.55) 计算

$$\epsilon = \frac{\ln(x_0/x)}{\ln(1-r)} = \frac{\ln(x_0/x)}{\ln(a/a_0)} = 0.0415$$

$$\alpha = 1.043,$$

用式 (6.59) 计算

$$\alpha = \frac{\ln(1-r)}{\ln\left(1 - \frac{ry}{x_0}\right)} = \frac{\ln\left(1 - \frac{b}{a_0}\right)}{\ln\left(1 - \frac{by}{a_0x_0}\right)} = 1.042,$$

平均得 $\alpha = 1.043$ 。

由六组平行实验测定结果 $\alpha = 1.045 \pm 0.003$ 。

(3) 氧气与金属作用生成氧化膜的动力学同位素效应

将金属与氧气放在反应室中, 反应进行的分数由氧气压力的变化而求得, 反应开始和结束时氧气中 ^{18}O 的浓度用质谱计分析, 在 100°C 时与 Fe 和 Cu 的反应数据如下:

金 属	$P_{\text{O}_2}(\text{mmHg})$		$x_{^{18}\text{O}}(\text{atom}\%)$	
	$P_0(\text{始})$	$P(\text{终})$	$x_0(\text{始})$	$x(\text{终})$
Fe	102.8	88.2	0.2050	0.2057
Cu	125.1	92.8	0.2043	0.2074

用式 (6.55) 计算

$$\varepsilon = \frac{\ln(x_0/x)}{\ln(1-r)} = \frac{\ln(x_0/x)}{\ln(P/P_0)}$$

对于 Fe:

$$\varepsilon = 0.0223, \quad \alpha = 1.023$$

对于 Cu:

$$\varepsilon = 0.0504, \quad \alpha = 1.053$$

6.6 溶液中进行的化学反应的同位素效应

在溶液中进行的化学反应, 情况比较复杂。除了同位素取代引起的动力学同位素效应外, 还有三种效应存在: (1) 溶剂同位素效应; (2) 交换效应(潜在的热力学同位素效应); (3) 酸-碱催化作用中的同位素效应。

在轻水和重水溶液中进行的化学反应, 其溶剂效应通常认为相当于溶质在轻水和重水中的溶解度之差。如 3.3.2 节所介绍, 一般约差 10—20%。也就是说, 若溶剂仅仅作为介质而不参加反应时, 在重水中进行的反应要比在轻水中慢 10—20%。以硝基甲烷在水中的溴化为例, 在这个反应中, CH_3NO_2 重排为 $\text{CH}_2=\text{NO}_2\text{H}$ 是决定整个反应动力学的最慢的一步, 这一步与溶剂间没有反应关系, 溶剂对反应的影响仅仅是介质。实验发现这个反应在重水中

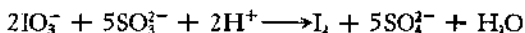
要比在普通水中慢 20%。

交换效应是由于反应物、中间产物以及终了产物可与溶剂交换同位素原子引起的。这时观测到的不是纯的动力学同位素效应，而是有潜在的热力学同位素效应。6.4.3 节中水的电解分离系数值因电极材料及电解条件而变就是一个例子，由于生成的氢与水交换，使动力学同位素效应的表观值降低了，这情况在溶液中的反应是常见的。

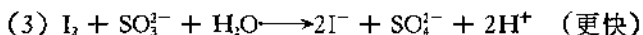
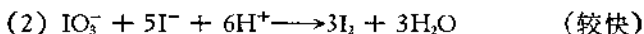
溶液中的同位素效应更主要的是酸碱催化作用。许多溶液中的反应是靠质子（或氘核）从一个分子迁移到另一个分子上完成的。这样的反应叫做质子迁移反应。一些互变异构化、水解反应、消旋反应以及某些有机化合物中的氢同位素交换反应，都是质子迁移反应。

质子迁移反应经常被酸或碱所催化。由于酸碱的强度与溶剂性质有关，在一系列的质子迁移反应中溶剂（例如水和醇）本身实际就是反应的参加者。例如，普通水和重水的离子积不同，因而就会影响反应速度，蔗糖的转化速度受酸碱所催化，这反应在重水中进行的速度要比在普通水中快一倍。

又例如在重水中进行的 Landolt 反应，在轻水中的反应式如下：



反应在稀硫酸溶液中进行，并且被 H_3O^+ 离子所催化。反应步骤如下：



在此反应中，只有溶剂效应和酸碱催化作用同位素效应，没有交换反应。在 25℃ 时测得 k_D/k_H 随酸浓度增大而变大，结果如下：

H_2SO_4 浓度 N	$k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$
0.010	1.22
0.095	1.32
0.508	3.7

表中指出 D_3O^+ 离子的催化作用反而比 H_3O^+ 离子的催化作用大,与一般的理解正好相反。实际上这情况较普遍,蔗糖的转化也是同样情况。这种反常情况很容易解释:

由 3.3.2 节,在 25°C 时

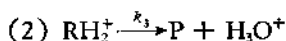
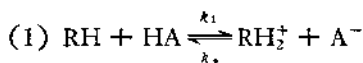
$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] = 1.01 \times 10^{-14}$$

$$K_{D_2O} = [D_3O^+][OD^-] = 1.35 \times 10^{-15}$$

$$k_{H_2O}/k_{D_2O} = 7.48$$

即氘酸比氢酸约强 7.5 倍。

设有一个受酸催化的反应,由 RH 生成产物 P ,它被酸所催化。这反应可以分为两阶段进行



反应速度取决于 RH_2^+ 向正、逆两方向分解速度之比,若 $k_3 \gg k_2$, 则反应速度 v 取决于反应(1)

$$v = k_1[HA][RH] = k'[RH]$$

$$k' = k_1[HA]$$

若 $k_3 \ll k_2$, 则反应速度 v 取决于反应(2)

$$v = k_3[RH_2^+]$$

$$[RH_2^+] = \frac{[RH][HA]}{[A^-]} K = \frac{K}{K_{HA}} [H_3O^+][RH]$$

$$v = k_3 \frac{K}{K_{HA}} [H_3O^+][RH] = k''[RH]$$

$$k'' = k_3 \frac{K}{K_{HA}} [H_3O^+]$$

在第二种情况下,总反应的速度常数 k'' 与 $[H_3O^+]$ 成正比。

当 D 取代后,对第一种情况

$$\frac{k'_{\text{H}}}{k'_{\text{D}}} = \frac{k_{\text{1H}}}{k_{\text{1D}}} > 1$$

即在轻水中反应速度比重水中快,这符合一般的理解。

对第二种情况

$$\frac{k_H'}{k_D''} = \frac{k_{3H}}{k_{3D}} \cdot \frac{K_H}{K_D} \cdot \frac{K_{DA}}{K_{HA}}$$

其中

$$\frac{k_{3H}}{k_{3D}} > 1 \approx \sqrt{2}$$

$$\frac{K_H}{K_D} \approx 1$$

$$\frac{K_{DA}}{K_{HA}} = \frac{K_{D_2O}}{K_{H_2O}} \approx \frac{1}{5}$$

最后得到

$$\frac{k_H''}{k_D''} < 1$$

即在轻水中的反应速度反而比重水中慢，因而研究同位素效应的大小可以确定化学反应的动力学与机理。

表 6.9 中列出了一些酸碱催化反应在 H_2O 和 D_2O 中的速度比。

对于 $k_H/k_D > 1$ 的情况，反应不经过预平衡阶段，起催化作用的不仅是狭义的酸（给出氢离子的），也可以是广义的质子酸，即任何能给反应分子 RH 以质子的物质（广义的酸催化作用）。这时观察到的反应速度常数 k' 与催化剂的浓度 $[HA]$ 成正比。而对于 $k_H/k_D < 1$ 的情况，反应要经过中间平衡阶段，这时起催化作用的只能是 H_3O^+ ，即狭义的酸。这时观察到的反应速度常数 k'' 只与 $[H_3O^+]$ 成正比，而与 HA 的浓度无关。

我们看到， k_H/k_D 、广义的和狭义的催化作用和存在不存在中间的平衡阶段，这三个特点是彼此密切联系着的。

同样，对于碱 B 催化的反应，反应也分两个步骤进行：

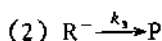
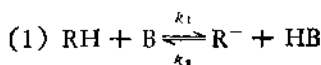


表 6.9 在 H_2O 和 D_2O 中酸碱催化反应的速度比

反 应	$t(^{\circ}\text{C})$	催化剂	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
酸催化作用			
蔗糖的转化	25	H_3O^+	0.5
葡萄糖的变旋光	25	H_3O^+	1.2
葡萄糖的变旋光	25	CH_3COOH	2.5
丙酮的溴化	25	H_3O^+	0.5
丙酮的溴化	25	CH_3COOH	1.4
缩醛的水解	18	H_3O^+	0.38
原甲酸酯的水解	18	H_3O^+	0.5
乙酸甲酯的水解	15	H_3O^+	0.6
乙酸乙酯的水解	15	H_3O^+	0.5
甲酸乙酯的水解	15	H_3O^+	0.45
乙酰胺的水解	25	$\text{H}_3\text{O}^+, 0.1\text{N}$	0.48
乙酰胺的水解	25	$\text{H}_3\text{O}^+, 4\text{N}$	1.2
重氮乙酸乙酯的分解	0	H_3O^+	0.3
连二硫酸的分解	40	H_3O^+	0.4
碱的催化作用			
葡萄糖的变旋光	25	H_2O	3.8
葡萄糖的变旋光	25	CH_3COO^-	2.4
丙酮的溴化	25	CH_3COO^-	1.1
乙酰丙酮的溴化	25	H_2O	1.9
硝基甲烷的溴化	25	CH_3COO^-	1.1
乙酸乙酯的水解	15	OH^-	0.75
乙酰胺的水解	25	OH^-	1.1
乙腈的水解	35	OH^-	0.8
二丙酮醇的水解	15	OH^-	0.7
硝酰胺的分解	25	H_2O	5.3

这里 HB 是与碱 B 相对应的酸。

当 $k_3 \gg k_2$ 时,不存在中间的平衡阶段,这时

$$v = k_1[B][RH] = k'[RH]$$

$$k' = k_1[B]$$

观察到的反应速度常数 k' 与广义的碱 B 的总浓度成正比 (广义的碱催化作用)。

当 $k_3 \ll k_2$ 时,则

$$v = \frac{k_3 K K_{HB}}{K_{H_2O}} [OH^-][RH] = k''[RH]$$

这时观察到的反应速度常数 k'' 与游离的 OH^- 浓度成正比 (狭义的碱催化作用)。

由表 6.9 可见,在 $k_H/k_D > 1$ 的情况下,反应不仅可以用强酸或强酸的 H_3O^+ 或 OH^- 离子催化,而且可以用不离解的分子或用乙酸根来催化,葡萄糖的变旋光就是一个典型的例子。

6.7 生物学同位素效应^[5,6]

还在 1933—1934 年,当时仅有极微量重水, Lewis 就试验了烟草种子在重水中的发芽情况。在 50% 的重水中发芽显著比在普通水中慢,而在纯重水中则不发芽。经重水浸泡三周后的种子再在普通水中浸泡,发芽率也显著降低。随后,还发现蝌蚪、金鱼等在稀重水中 (<30%) 没有显著反应,但在 92% 的重水中过 1—2 小时后即死亡。用 0.66g 纯重水分三次饲给小鼠,小鼠即呈醉态。葡萄糖在重水中发酵为乙醇比在普通水中约慢九倍。这就是生物学同位素效应。

近年来曾经研究过各类生物体在重水中的同位素效应。图 6.3 表明各类生物在重水中能生活的浓度限度。

许多单细胞的藻类和细菌在一定条件下完全可以在纯重水中生存和繁殖。其中研究得最多的是蓝藻。把蓝藻由普通水中移到重水 (70—100% D₂O) 中去后,首先观察到的是完全或部分的“体

眠”状态。在完全休眠时是既不生长也不分裂；向在部分休眠时有些细胞只生长而不分裂。这时细胞会长的很大，有时甚至比正常细胞体积大几十到几百倍，甚至变形涨死。

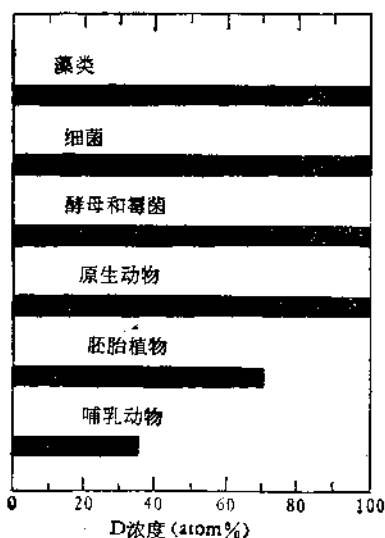


图 6.3 各类生物在重水中生活的浓度限度

但是，过了一个时期后，蓝藻适应了重水环境，停止了“休眠”。这期间可以长达几十甚至几百小时，因细胞种类不同而不同。过了休眠期后，蓝藻就突然恢复正常的生长和分裂，大细胞经过几次分裂恢复正常的大小，但其速度要比普通水中慢一倍多。若是把适应了重水的蓝藻放回到普通水中，则又要

“休眠”一个时期，然后再重新生长和分裂。

利用藻类能适应重水生长的特性，可以合成各种复杂的氮化的生化产品，如酯类、氨基酸、核酸、蛋白质等。这用一般化学方法是极难合成的。

重水对于海胆卵受精的影响也进行过研究，随着重水浓度增大，受精卵的数目大为减少。

重水不仅对于高等植物种子的发芽有影响，对于植物生长也很有影响。随着重水浓度增大，植物的发育就极不正常。图 6.4 是不同浓度的重水对烟草生长的作用。

重水对高等动物的影响更大。曾用 30% 的重水饲养刚生下来的小鼠，一年多以后，小鼠体液中的重水含量达到 25%，脑组织中重水含量达 10%，小鼠各方面生长正常，但失去生育能力；当重水含量接近 30% 时，出现皮毛变粗糙、易激怒、经常惊厥、体重迅速减轻等症状；含氧量再高，就会昏迷、体温急剧下降而死亡。还曾

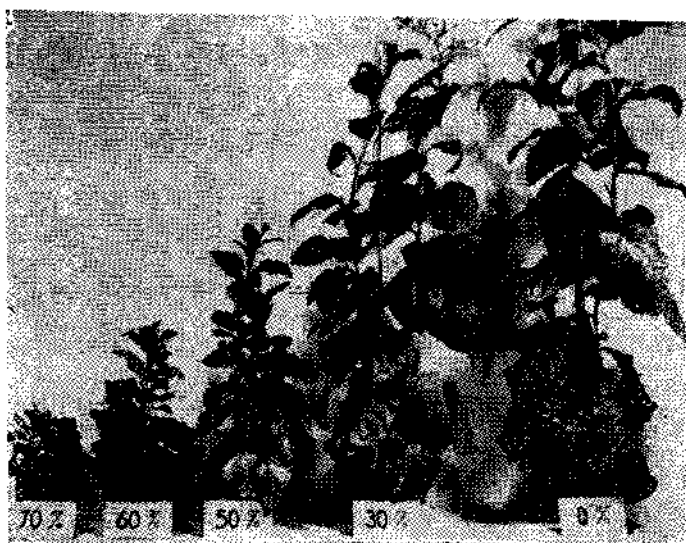


图 6.4 用不同浓度重水灌溉的烟草

使小狗的血浆中重水含量达 25%，这时出现贫血、心脏衰弱等症状。但是重新饮用普通水后，症状很快消失。

重水似乎对高等生物“毒”性大。一般认为在重水中生化反应的速度减慢。对于小的机体，可以在较短时间内达到各部均衡，这时只是生命活动减缓。但对大的机体，重水的作用往往是局部的，因而破坏了整体的代谢机能，于是出现病态以至死亡。由于生命活动的减慢，这对于生殖、发芽的影响最突出。

重水对高代谢率器官组织的影响特别大，有可能用重水去抑制肿瘤的生长。这现象在 1936 年就发现了。曾对几组小鼠进行试验，分别使两组小鼠饮用重水含量达 15% 和 25% 的水，并与未饮重水的一组小鼠作对照。分别在它们体中接种肿瘤细胞后，发现饮重水含量最高的一组小鼠肿瘤生长最慢，而普通小鼠的肿瘤生长最快。

生物有一种选择吸收有利于本身生存的物质的倾向。例如发现浸泡在水中的大麦粒在发芽时优先吸收轻水，而剩液中就富集

了氘,这就是生物学分离同位素。

对于生物学同位素效应,以氘的效应最为显著。理论上 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 等生命重要元素的重同位素也会起同样的作用,但由于动力学同位素效应很小,还未观察到有象氘那样的显著作用。

参 考 文 献

- [1] J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, **17**, 675 (1949).
- [2] J. Bigeleisen, M. Wolfosberg, "Advances in Chemical Physics", Vol. I, Interscience (1958).
- [3] С. З. Рогинский, "Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций", Изд. АН СССР (1956).
- [4] L. Melander, "Isotope Effects on Reaction Rates", Ronald Press (1960).
- [5] C. J. Collins, N. S. Bowman (ed.), "Isotope Effects in Chemical Reactions", ACS Monograph 167 (1971).
- [6] P. A. Rock (ed.), "Isotopes and Chemical Principles", ACS (1975).

40.7 同位素交换反应的机理和动力学

7.1 同位素交换反应的机理^[1-4]

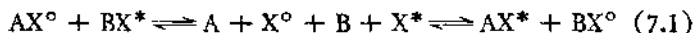
两种(或更多种)分子间同一元素的同位素互相交换位置的反应叫做同位素交换反应。复杂分子内不同基团间同一元素的同位素也可以互相交换位置,这也是同位素交换反应。此外,在不同相之间也可以发生同位素交换。在 40.5 中已讨论过同位素交换反应的热力学特点及交换反应平衡常数的计算。现在从动力学及反应机理的角度来讨论同位素交换反应的特点及规律性。

把纯 H_2O 和 D_2O 混合,歧化反应就迅速进行,生成 HDO 分子,并达到同位素交换平衡。但是,把纯 H_2 和 D_2 混合,在常温下歧化反应不能自动进行,只有在高温下或是在催化剂的作用下才能逐步地达到同位素交换平衡。这说明水的同位素交换反应和氢的同位素交换反应有不同的机理。

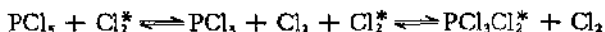
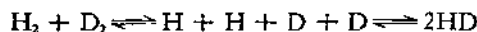
均相同位素交换反应机理一般分为两大类型:

1. 解离机理

进行交换的化合物先解离成离子或自由基,当它们重新复合为分子时就发生了同位素的重新分配。其通式为



例如

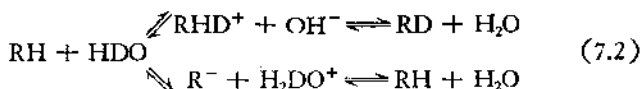


在气相,由于大多数分子的化学键的键能较高,只有在高温下解离机理才起作用。例如氢同位素分子的歧化反应,在温度不太高时是按半解离机理进行的,而且需要有催化剂。在高温条件下,当氢分子的解离度大到游离的原子的平衡浓度可以和分子浓度相

比时,解离机理开始起显著的作用。

在溶液中的同位素交换反应则情况大不相同。由于溶剂化的作用,特别是在高介电常数的极性溶剂的作用下,甚至最牢固的键也很容易破坏。这时解离机理很容易起作用,在溶液中阳离子或阴离子的同位素交换就是典型例子。

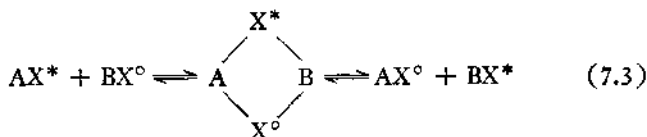
解离机理也可以通过生成中间离子来完成,例如有机分子与水间的交换其解离机理是



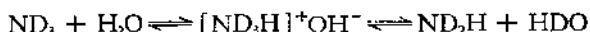
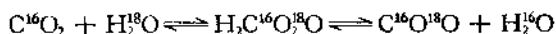
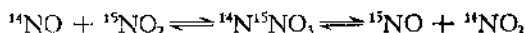
显然,这类交换反应为酸或碱所催化,其详细过程将在下面讨论。

2. 缩合机理

进行交换反应的分子彼此缩合生成中间配合物,如果不同的同位素原子在这配合物中是等价的,并且是公用的,则中间配合物再分解时就产生同位素在两种分子间的重新分配。其通式是

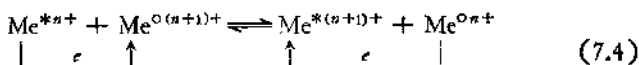


例如

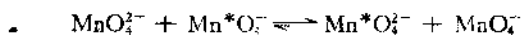


在大多数情况下,中间配合物是极不稳定的,因而也很难于把它们分离出来。

在同一元素的变价离子间的同位素交换也极有可能是通过缩合机理进行的。一般则都认为这类交换反应是通过电子转移来完成的。即



例如



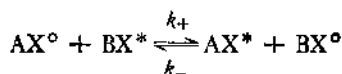
由于电子转移而达到的同位素交换反应进行的速度都是极快的。

7.2 同位素交换反应动力学^[1,2]

在 5.1.3 节中曾列举了三种类型的交换反应,其中对于某种分子,虽然可以有不同的同位素取代级,也就是说,可交换的原子不止一个,但交换能力是均等的。这时可以用等几率关系处理各不同取代级的同位素分子浓度,因此,同位素交换反应的动力学关系是简单的。而对于那些在一个分子中同一元素处于不同位置,它们的交换本领又各不相同的情况下,同位素交换反应的动力学关系也就变得十分复杂了。

在讨论到同位素交换反应动力学特点之前,先要弄清几个基本概念。

在交换反应 (5.4) 中



k_{+} 为正向反应速度常数, k_{-} 为逆向反应速度常数。象所有化学反应一样,经过足够长的时间之后,就会达到平衡状态,这时平衡常数 K

$$K = \frac{k_{+}}{k_{-}} = \frac{[\text{AX}^{*}][\text{BX}^{\circ}]}{[\text{AX}^{\circ}][\text{BX}^{*}]} \quad (7.5)$$

经常用交换系数来表示同位素交换平衡时的浓度分配关系,它实际是前面讲过的理想分离系数 α

$$\alpha = \left(\frac{X^{*}}{X^{\circ}} \right)_{\text{AX}} / \left(\frac{X^{*}}{X^{\circ}} \right)_{\text{BX}} \quad (7.6)$$

在式 (5.4) 类型的简单交换反应中, $\alpha = K$, 而对于有不同取代级的同位素分子间的交换反应, α 与 K 存在着一定的关系,这在 5.2.1

节中讨论过。

对于可交换的原子在分子中处于不同位置(如 CH_3OH 分子中甲基上的氢和羟基上的氢)时,交换本领不同,交换系数的定义也和以前讲的分离系数不一样。在这时,交换系数只对某一基团而言,而不对整个分子。例如, CH_3OH 与水之间的氧交换,对于甲基上的氢, $\alpha \approx 0.8$; 对于羟基上的氢, $\alpha \approx 1$ 。

以上述简单交换反应为例,设 AX 和 BX 分子的总量为 a 和 b (mole),而同位素 X^* 在 AX 和 BX 分子中的浓度为 x 和 y (原子百分比),则有

$$\left. \begin{aligned} [\text{AX}^*] &= ax \\ [\text{AX}^\circ] &= a(1-x) \\ [\text{BX}^*] &= by \\ [\text{BX}^\circ] &= b(1-y) \end{aligned} \right\} \quad (7.7)$$

设在交换起始时同位素 X^* 的浓度为 x_0 和 y_0 , 达到平衡后变为 x_∞ 和 y_∞ , 而在交换进行到 t 瞬间时为 x_t 和 y_t 。则有

$$K = \frac{ax_\infty b(1-y_\infty)}{a(1-x_\infty)by_\infty} = \frac{\frac{x_\infty}{1-x_\infty}}{\frac{y_\infty}{1-y_\infty}} = \alpha \quad (7.8)$$

式(7.8)为平衡关系。

另一个关系是同位素守恒关系,即

$$ax_0 + by_0 = ax_t + by_t = ax_\infty + by_\infty = c \quad (7.9)$$

x_∞ 或 y_∞ 的值与 a , b , x_0 , y_0 和 α 值有关,可以由式(7.8)和(7.9)共解求出。当 $y_0 = 0$, $x_0 \ll 1$ 时

$$\alpha = \frac{b}{a} \left(\frac{x_\infty}{x_0 - x_\infty} \right)$$

在同位素交换过程中,考虑 AX 分子中 X^* 浓度变化情况,在平衡时浓度变化最大为 $(x_\infty - x_0)$, 在 t 瞬间浓度变化为 $(x_t - x_0)$ 。现引进一个交换分数的概念,在进行到 t 瞬间时,同位素交换反应的交换分数 R_t ,

$$R_t = \frac{x_t - x_0}{x_\infty - x_0} \quad (7.10)$$

在研究同位素交换反应动力学时,经常用交换分数 R_t 来表示交换进行的程度. 文献中常有这种说法: 某两种物质在某种条件下达到了百分之百的交换, 这并不意味着 AX 中的 X^* 全部转给 BX 分子, 而意味着 $R_t = 100\%$, 即达到了交换平衡. 在文献中还经常用半交换时间 $t_{1/2}$ 来衡量同位素交换反应的速度, $t_{1/2}$ 就是 $R_t = 50\%$ 所需的时间.

对于反应 (5.4), 其动力学方程可分两种情况:

1. $K \simeq 1$.

这时 $k_+ \simeq k_- = k$, 有

$$\begin{aligned} \frac{d[AX^*]}{dt} &= \frac{dax}{dt} \\ &= k_+[AX^0][BX^*] - k_-[AX^*][BX^0] \\ &= kbya(1-x) - kaxb(1-y) \\ &= kab[y(1-x) - x(1-y)] \\ &= kab(y-x) \end{aligned} \quad (7.11)$$

由式 (7.9)

$$y = \frac{c - ax}{b}$$

代入式 (7.11) 得到

$$\frac{dx}{dt} = k[c - (a+b)x] = (a+b)k \left[\frac{c}{a+b} - x \right] \quad (7.12)$$

由 $0 \rightarrow t$, $x_0 \rightarrow x_t$ 积分式 (7.12), 得到

$$-\ln \frac{\left[\frac{c}{a+b} - x_t \right]}{\left[\frac{c}{a+b} - x_0 \right]} = (a+b)kt \quad (7.13)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时 $x_t \rightarrow x_\infty$. 此时由式 (7.13) 有

$$\frac{c}{a+b} - x_\infty = 0, \quad x_\infty = \frac{c}{a+b} \quad (7.14)$$

代入式 (7.13) 得到

$$-\ln \frac{(x_{\infty} - x_t)}{(x_{\infty} - x_0)} = (a + b)kt \quad (7.15)$$

由式 (7.10) 代入 (7.15) 得到

$$-\ln(1 - R_t) = (a + b)kt \quad (7.16)$$

由于同位素交换反应前后化学组分不变, 即在给定体系中 $(a + b)$ 为常数, 所以

$$-\ln(1 - R_t) = k't \quad (7.17)$$

2. $K \approx 1$.

此时, $K = \frac{k_+}{k_-}$, $k_+ = Kk_-$, 式 (7.11) 写作

$$\begin{aligned} \frac{dax}{dt} &= k_+a(1-x)by - k_-axb(1-y) \\ &= k_-ab[Ky(1-x) - x(1-y)] \end{aligned} \quad (7.18)$$

在低浓度时, $xy \approx 0$, 这时有

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_-b(Ky - x) \\ &= k_-[Kc - (aK + b)x] \\ &= (aK + b)k_- \left(\frac{Kc}{aK + b} - x \right) \end{aligned} \quad (7.19)$$

积分式 (7.19) 得到

$$-\ln \left(\frac{x_{\infty} - x_t}{x_{\infty} - x_0} \right) = (aK + b)k_-t \quad (7.20)$$

式中

$$x_{\infty} = \frac{Kc}{aK + b} \quad (7.21)$$

最后得到

$$\begin{aligned} -\ln(1 - R_t) &= (ak_+ + bk_-)t \\ &= k't \end{aligned} \quad (7.22)$$

由此可见在双分子反应体系中, 交换反应的动力学方程不依

赖于反应机理,而服从一级反应的指数关系,这是由于反应前后化学组分不变所造成的。如果交换体系的两个分子中可交换的原子数大于1,交换能力又均等,例如 AX_n 与 BX_m 分子交换,在同位素浓度很低或平衡常数 K 近于1时,仍服从一级动力学方程的指数关系,其结果是

$$\begin{aligned} -\ln(1 - R_t) &= (ma + nb)kt \\ &= k't \end{aligned} \quad (7.23)$$

应该指出,上述关系是均相交换的情况,在以下五种情况时,上述规律不再正确:

(1) 在进行普通化学反应过程中,发生了同位素的重新分配,这时化学组成也在随时间而变。

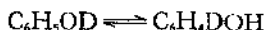
(2) 在改变物态的过程中,同时发生了同位素重新分配,如水的分级结晶和精馏。

(3) 在非均相同位素交换反应或多相催化的交换反应中(前者如 $NH_3(l)/H_2(g)$ 交换,后者如 $H_2O(g)/H_2(g)$ 交换),当扩散作用全部或部分地控制了总过程时。

(4) 相的不均匀,在同一相中呈现梯度时。

(5) 非等温过程。

下面以酚中氢的重排反应作为例,说明同位素交换反应的特点及其在研究化学反应机理中的应用。这个反应是酚中羟基上的氢和环中邻、对位上的氢的交换问题,如果用氚为示踪原子,反应可以按单分子内部氢的重排方式进行:



也可以通过双分子机理进行:



上节的讨论指出,这两种情况的反应动力学方程均服从一级动力学方程的指数规律,如果只研究浓度 x 随时间的变化关系,无法判断这个反应按什么机理进行的。如果研究改变酚的浓度,速度常数 k 的影响,就可以决定它的机理。在第一种情况中,速度常数与酚的浓度无关;第二种情况中,不同浓度则 k 值不同,因为

$$k = k'/(a + b).$$

实验是在重苯酚的四氢萘溶液中进行的,使浓度 $a = b$, 温度为 210°C , 经过一定的时间从盛有试剂的瓶中取样一次,并测定从羟基上转到苯环上氧的数量 x , 数据如下:

苯酚浓度 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	速度常数 $k'(\text{hr}^{-1})$	k'/a
纯苯酚	59×10^{-3}	6.1×10^{-3}
5.46	15.8×10^{-3}	2.9×10^{-3}
2.62	7.7×10^{-3}	2.9×10^{-3}
0.95	2.5×10^{-3}	2.8×10^{-3}

由以上动力学数据,可以清楚地看到 $-\ln(1-R)$ 与反应时间 t 呈直线关系,在给定浓度时,反应速率为一常数;浓度改变时,速

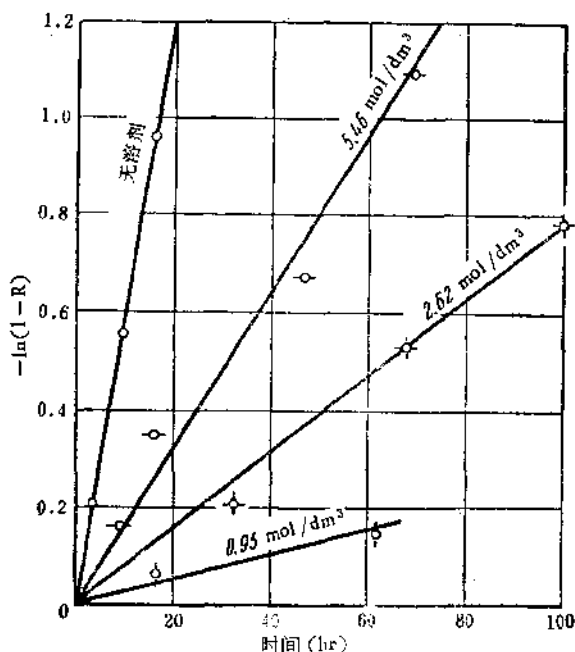
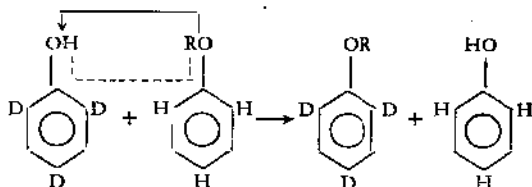


图 7-1 苯酚在四氢萘中氧重排的动力学曲线

度常数 k' 随之改变,但所有的 k'/a 都是同一个常数,这充分证明重氢在苯酚中的重排,通过双分子机理进行,此机构也曾另外的方法证明过。

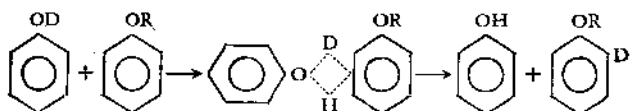
实验是这样进行的,使重苯酚 C_6H_5OD 在有普通的茴香醚 $C_6H_5OCH_3$ 存在时进行交换反应,后者用 CH_3 为标记基,用 CH_3 代替羟基中的氢,对于苯核中氢的活动性不应有重大影响,如果氢的重排作用是分子内的,茴香醚中不应有氘存在,如果氢的重排作用是在分子间进行,重苯酚中氘,就会立即交换给轻苯酚分子,也交换给茴香醚分子。实验证明在加热至 $200^\circ C$ 经过两天以后,在茴香醚的苯环上有氘存在,它的量相当于平均分配在苯酚的四个位置和茴香醚的三个位置数量的 40%。用苯乙醚作的类似实验指出,当加热至 $220^\circ C$,经过 64 小时以后,氘的交换量相当于平均分配量的 95%。由此可见,苯酚中氢的重排是在分子间进行的。

进一步考虑,氘在茴香醚和苯乙醚的苯环上出现时,也可能通过以下机理进行:



即氘在分子中进行重排以后,又在分子间进行侧基交换,为了证实是否有此情况存在,制备了间位上用氘置换的重苯酚,曾经以特别的实验证明过,氘在间位上和苯核上牢固地结合着,不参加重排作用。在进行重排作用的条件下,将它和茴香醚共同加热,结果在茴香醚的苯环上没有氘,这就否定了侧基交换机理的假定。

综合以上实验材料,可知氢的重排作用是亲电子机理:



式中的 R 分别表示苯酚,茴香醚或苯乙醚中的 H, CH_3 或 C_2H_5 。

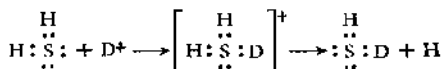
7.3 氢同位素的交换反应^[2-5]

7.3.1 氢交换与化学键的性质

还在 1933 年, Lewis, Bornhoeffer 和 Braun 就发现重水中的氘与溶解在重水中的氨、铵盐和蔗糖上的氢很快地交换。后来在研究中发现, 氢的交换能力与化学键的种类有关。在与卤素、氧、硫、硒、碲、氮、磷等原子相连的键上大多容易交换, 并且在许多化合物中, 交换在瞬间就完成。反之, 在与碳相连的键上交换就十分困难, 只是在特殊条件下或是有特殊的分子结构时, 交换才能有一定的速度。以甲酸为例: 在羧基上的氢与 D_2O 在瞬间就交换了, 而在 $C-H$ 键上的另一个氢原子在 $100^{\circ}C$ 下经过几天才交换 10%。甲酸钠中只有一个与碳原子相连的氢, 这个氢原子交换得更慢。在胺和亚胺中的 $N-H$ 键上的氢交换的和 $O-H$ 键上的氢一样快。同样, 在醇和酚中, 所有羟基氢迅速与水交换, 而烃基或苯环上的氢与水交换时, 或是很慢, 或是完全不交换。在葡萄糖中, 六个羟基氢原子与水交换很快, 其余的氢原子不交换。

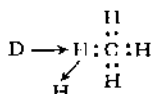
为什么不能用化学键的牢固程度来解释 $C-H$ 键上的氢难于交换呢? 因为 $C-H$ 键的键能 ($364 kJ \cdot mol^{-1}$) 要比 $Cl-H$ (431) 和 $O-H$ (461) 的都小, 而 $Cl-H$ 和 $O-H$ 键上的氢反而极容易交换。同样, 键长、极化率、变形等物理参数也都不能解释上述现象。

Бродский 认为交换进行的快慢与交换分子的电子壳层结构有关。在那些易于交换的 H_2S , H_2O , NH_3 分子中, 都有自由电子对存在, 它们的交换是按以下方式进行的:



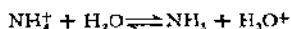
交换的氘离子先添加在自由电子对上, 然后氢离子再从别的电子对中分出来, 显然这种交换不需要克服很大的势垒。而在碳原子上, 不存在有自由电子对, 交换的氘必须首先由一个键上把氢分出

来,才有自由电子对,然后才能使交换完成。



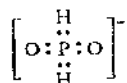
假若有合适的催化剂或有使 C—H 键的键能减弱的取代基存在时,都能使交换反应活化能降低,从而使交换速度加快。

很多事实证明了上述看法。在 H_2 中,由于没有自由电子对,所以在没有催化剂存在时,它和液体水、水蒸气或醇之间都没有交换。又如, NH_4^+ 离子虽然没有自由电子对,但和重水间的同位素交换进行得很快,这是由于 NH_4^+ 在溶液中水解所致:

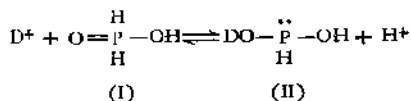


水解后,溶液中有 NH_3 分子存在,所以交换会很快进行。因此如果采取适当步骤阻止水解发生,交换反应必将大大减弱。实际上,在 1N 的 NH_4NO_3 溶液中,在 25°C 时,游离氨的浓度等于 $2 \times 10^{-5}\text{N}$,可以使交换反应在瞬间完成,但当有硝酸存在时,氨的浓度减少到原来的万分之一,交换就显著变慢了。在若干含氮的络合物中,氮的交换也十分慢,这也是因为没有自由电子对存在,例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中的氢就很难交换。

在各种磷酸及其酸式盐中,氮的交换实际上是瞬间完成的,但在次磷酸盐里,如 KH_2PO_2 ,交换非常缓慢, 50°C 时要延续好几天,这说明次磷酸负离子中不存在自由电子对,它的结构如下:

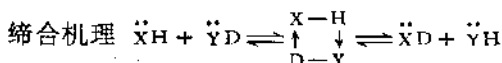
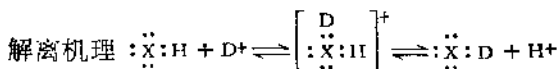


但次磷酸与水就交换得很快(25°C 时半交换期为 16 分),并且三个氢原子都进行交换。研究结果证明次磷酸有互变异构现象,即



交换既可在异构体 (I) 转变为 (II) 的过程中进行,也可以直接在异构体 (II) 上进行。

对于有自由电子对的交换过程,两种机理都可能进行:



关于各种化合物与水交换时的交换系数

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{化合物}}}{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{水}}}$$

并不经常等于 1. 例如丙酮与水交换时 $\alpha = 0.83$, 一般情况下, α 值与键的性质有关, 下面列出其平均值

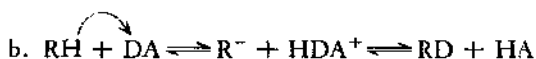
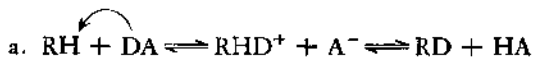
键 型	C—H	N—H	O—H	S—H
α	0.8—0.9	0.9—1.1	1.0—1.1	0.2—0.4

7.3.2 有机化合物 C—H 键中的氢交换

有机化合物中 C—H 键的交换氢原子, 一般是慢交换, 它们的交换机理除少数例外, 可以用以下两种机理中的一种解释:

(1) 解离机理

这是通过形成一个中间离子, 使质子和氘从一个交换物上交换的可逆过程. 迁移过程中发生同位素重新分配. 迁移直接发生于交换物质之间, 或者通过起质子或氘核载带作用的酸性或碱性催化剂、溶剂等间接地发生. 这个过程可以形象地表示为下式的样子, 其中 RH 表示有机化合物, DA 表示其他含氘化合物, 交换可以按下面两种中的任一种进行:

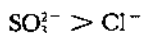


交换按 a 或 b 式进行, 主要决定于两个化合物酸性的相对强弱,

如果 RH 比 DA 的酸性弱,交换按 a 式进行;反之,按 b 式进行。

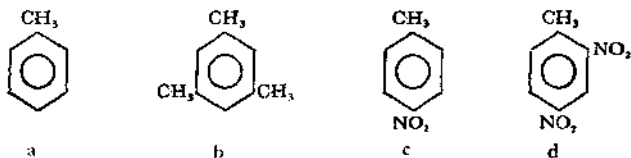
酸碱催化剂强烈影响这一类型交换反应的速度,这是解离机理的特点。碱是这类反应的典型催化剂,因为碱可使从交换分子上取出质子的过程变得容易。把能够提高有机化合物酸性的取代基引入交换分子中,也产生同样效果。

脂肪烃中的取代基,根据酸性的增加,及其交换能力的大小,可以排成以下的系列:



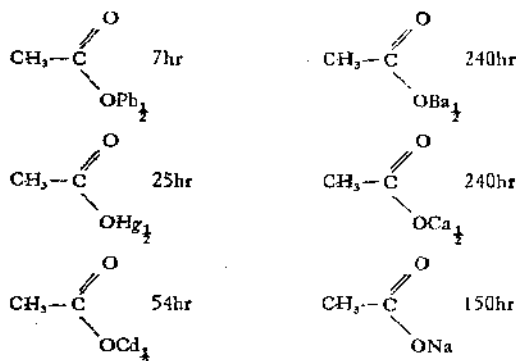
相反, CH_3 、 C_2H_5 和一些其他的基则会降低酸性和交换能力。这些规则是有例外的,因为在取代基影响下的电子移动,由于其他原因又会加上别的效应,这些其他效应有可能超过电子移动的效应。

介质的酸碱性及取代基对交换速度的影响,在下面例子中得到说明:在中性溶液中将甲苯(a)与重水长时间煮沸,不发生交换。有碱存在时,特别是在酒精溶液里,交换便显著地进行。因为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 比 OH^- 离子为更强的碱;对称三甲苯(b)由于 CH_3 取代基的影响,大为降低交换速度,在碱性的酒精溶液中进行得快一些,但还是很慢;对位硝基甲苯(c)在碱存在时,交换进行得快了一些;而 2,4-二硝基甲苯(d)在碱性溶液里在 170°C 时,交换在 24 小时后进行到平衡,在这里 NO_2 基的取代明显地加速了交换反应速度。

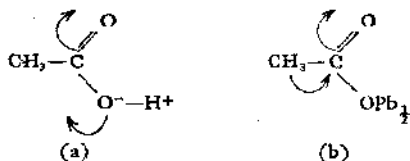


羧酸烃基的 C—H 键中氢的交换或是完全不发生,或是进行得很慢。在这些酸的盐类中有时可以观察到交换,但同样是十分慢的,且大部分只在碱催化下和加热时才进行。这是由于 COO^- 基的影响,使烃基中碳原子附近产生正电荷,削弱了其中的 C—H 键。

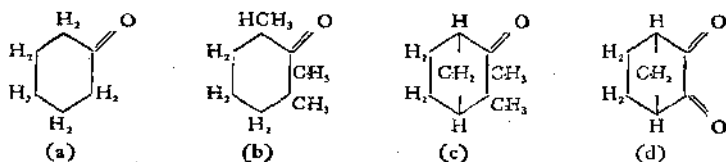
在相同的条件下,铅、汞、镉的乙酸盐与重水的交换比银盐、钙盐和钠盐要快得多。在 160°C 没有催化剂存在,它们交换达到 50% 所需的时间,分别是:



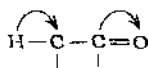
原因是由羰基中的 $\text{C}=\text{O}$ 基拉电子时,在酸本身或极性很强的盐类中,电子的移动是按 (a) 式进行的,而在它的弱极性盐类中,如 Pb 盐,电子的移动更多地按 (b) 式进行。这就增加烃基上氢的可交换性。



有机化合物中氢的交换能力,也受分子中键的性质的影响,例如在 $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 中, $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键对邻近基的 α -氢原子的活动性有所影响。发现在 130°C , 有 K_2CO_3 存在时,经 50—70hr, 环己酮 (a) 所存四个 α -氢和 2,2,6-三甲基环己酮 (b) 的唯一的 α -氢发生交换。而在同样条件下,亚异茨酮 (c) 和亚异茨酮 (d) 中的 α -氢却不进行交换。



这是由于在试剂作用下,电子按下面方式移动

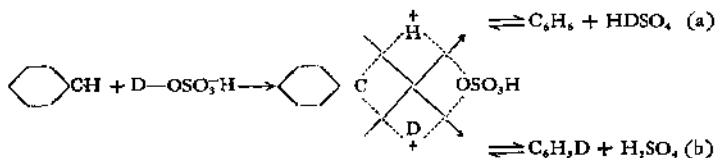


使 α -氢和分子中的键变弱,形成了交换的可能,可是, $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键的此种作用在(c)和(d)中是不可能的,因为其中 $\text{C}=\text{O}$ 中 π 电子云的轴和 $\text{C}-\text{H}$ 键 σ 电子云的轴互相垂直,没有共轭效应。

总之,化合物间按照解离机理进行交换时,要使交换速度加快,则无论是外部条件(碱的催化),或是分子内部因素(取代基的影响,键的共轭效应)都使 $\text{C}-\text{H}$ 键的电子云密度降低,原子的活动性加强,从而加速交换的进行。

(2) 缔合机理

亲电子取代是氢交换缔合机理进行的特点,例如,苯和氘硫酸间的交换,后者向苯接近引起键的极化,组成中间配合物:

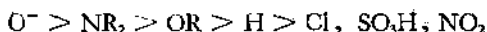


这个配合物可能以大致均等的机会按(a)或(b)方式分解,后一种方式的分解发生同位素交换。

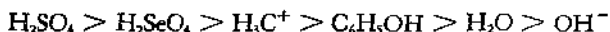
和解离机理相反,亲电子机理的交换由于环中有能增高 $\text{C}-\text{H}$ 键附近电子云密度的取代基,使交换变得容易。同样,也由于氘给予体酸度的增加,有利于配合物的生成而使交换变得容易。根据后一原因,酸是缔合机理典型的催化剂。

亲电子的交换在许多场合里是把氘引入有机化合物的好制备方法。例如,苯和按重量计算浓度近 90% 的重硫酸混合时,在室温下,交换平衡在一天内达到,用水大量稀释硫酸会使交换停止,这是因为稀释后酸的解离度有所增加。

在苯环上引进取代基会大大影响交换。根据对交换促进作用的大小,组成下面的序列。和没有取代基的苯比较,在这个序列中排在氢左边的取代基使交换容易一些,在右边的阻止交换进行:

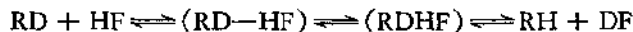


另一方面,作为氧给予体的亲电子试剂,根据其效应的减低,可以排成下列次序:



在这个次序里,排在水左边的试剂,作用比水强,而碱 OH^- 阻止交换进行,这个次序和酸性强弱的次序是一致的。也就是说,苯和硫酸相当容易交换,与硒酸交换就稍许慢一些,和稀硫酸不发生交换,与水和酚则根本交换。

以上将有机化合物中 C—H 上氢原子的交换分成解离机理和缔合机理两种方式,究竟哪些反应按照解离机理进行,哪些反应按照缔合机理进行? 主要取决于交换物质本身的性质和反应进行时的条件,而且两者之间没有绝对的界线,往往有过渡形式存在,例如液体氟化氢是一个具有高介电常数的溶液,它与氧的交换按以下方式进行:

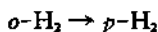


如果在液体氟化氢的苯溶液中加入 BF_3 , 苯即转为离子 C_6H_7^+ , 交换就明显地按解离机理进行,很快完成。

7.3.3 在催化剂作用下的氢交换

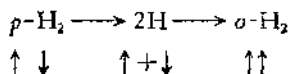
关于 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ 交换反应的机理和动力学,早在三十年代 Farkas 兄弟就已开始研究了。他们首先用热导法研究氢的正仲转化。这分为低温和高温两种机理:

低温机理是在顺磁性催化剂的不均匀磁场中,各分子中的原子核自旋重新定向,这时



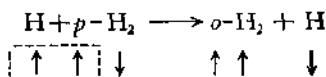
是直接转化。

高温机理是有原子氢参加的化学变化。为了解释高温机理有 Bornhoeffer-Farkas 提出的吸附-脱附机理



在这时正、仲转化速度应该小于或等于吸附速度。

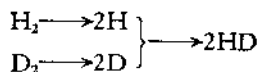
Rideal-Eley 提出了另一种机理——链式机理:



在这里氢原子起着引发的作用,显然,正-仲转化速度可能显著地超过吸附速度。

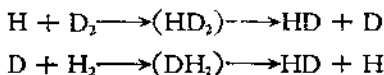
Farkas 等随即发现, $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ 交换反应与正-仲转化的高温机理在反应速度和动力学特性上彼此是接近的。例如,当温度和镍催化剂活性变化时,氢同位素交换反应的速度和正仲转化速度的比一直保持 1:3 的关系。反应的活化能相应为 31 和 28 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

以后的许多研究中认为交换反应的动力学特性为 H_2 和 D_2 分子活化吸附分解为原子的第一步所决定。反应机理应为



即 Bornhoeffer-Farkas 机理是对的。

1957 年 Авдеенко 等研究了各种金属催化剂在不同温度下的作用。发现氢分子歧化反应在高温 ($>100^\circ\text{C}$) 和低温 ($<0^\circ\text{C}$) 下有不同的机理。对于铂催化剂,从高温转向低温时,交换反应的活化能有剧变。在 293—473K 温度区间内,活化能为 $31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而在 90—200K 区间内,活化能仅为 $1.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结论是在低温时交换反应按链锁机理进行,即



这时交换反应与吸附速度无关。在高温时,交换反应按吸附-脱附机理进行。

氢与水的交换反应



由于重水生产的需要而研究得较多,根据热力学计算,此交换反应

的平衡常数在 25℃ 时为 3.62, 75℃ 时为 2.85, 与 1 有较大偏离, 但在低浓时其动力学方程仍可按一级处理。

氢和水的交换反应在没有催化剂作用时是不进行的, 常用的催化剂有铂, $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 等。这个交换反应的动力学也和正-仲转化的动力学相似, 即氢(氧)分子在催化剂表面解离为原子的一步是一个缓慢的阶段。

在反应温度恒定时, 使固定比例的氢和水蒸气通过 $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂, 测定不同空间速度时交换反应的转化率(交换分数 R_t), 可以得到如图 7.2 的关系。在这时反应时间 t 用接触时间 τ 代替。

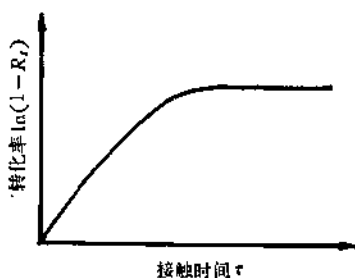
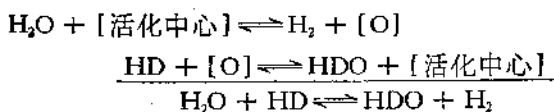


图 7.2 $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂上氢-水蒸气交换反应转化率对接触时间 τ 的关系

由图可以看到, 当接触时间很短, 即空速很大时, 反应遵守指数规律, 可用式(7.22) $-\ln(1 - R_t) = k'\tau$ 来表达, 并呈直线关系; 但当接触时间较大, 即空速变慢时, $\ln(1 - R_t)$ 与 τ 的直线关系被破坏; 接触时间进一步增加时, $\ln(1 - R_t)$ 趋向于某一定值, 不再随 τ 改变。影响以上关系的因素很多, 初步认为此现象与多相催化反应中常常起作用的扩散因素有关。空速较小时, 固体催化剂表面有较厚的气体滞流层, 反应气体必须通过气体滞流层, 扩散到催化剂表面才能进行反应, 这一较慢的扩散步骤控制了整个反应速度, 成为反应的控制步骤, 故当空速较小时, $\ln(1 - R_t)$ 与 τ 的直线关系被破坏, 当 τ 增长时, 反应达到平衡, 故 $\ln(1 - R_t)$ 不再随 τ 改变。

虽然如此, 直到目前为止, 氢-水交换的机理问题并没有彻底

解决,例如:既然反应通过氢分子解离为氢(或氘)原子的步骤,那么为什么并不是所有加氢催化剂对此反应都有催化作用?另外,也有人认为在高于 100℃ 时,氢-水蒸气在固体催化剂表面上的反应机理如下:



D_2 与 NH_3 在活性铁催化剂上于室温时已开始交换, 300℃ 时反应可在几十分钟完成。 D_2 与 HCl , HBr 的交换反应也进行得较快, 在铂催化剂上, 70℃ 时已进行交换。 在 600℃ 以上时不需要催化剂也能进行交换。

曾大量地研究过氘与烃间的交换。 烯烃的交换比较容易, 在铂、镍或铜的催化剂上与乙烯的交换在 -80℃ 就能进行, 在 100℃ 时交换在 1hr 内完成。

烷烃的化学性质不活泼, 较难与 D_2 交换。 但在镍催化剂作用下, 加热到一定温度后也很容易与 D_2 交换。

重水与乙烯在镍催化剂作用下, 80℃ 时半交换期为 24hr。 重水与苯在同样条件下只交换 10%, 在 200℃ 时 2hr 可以交换完全。 烷烃虽经长时间加热也不与水交换。

7.4 其他元素的同位素交换^[1,2]

7.4.1 氧同位素交换

含氧的负离子与水中氧同位素的交换, 总是进行得很慢。 如果交换在 100℃ 时, 几小时之内完成; 在室温下几十小时之内也可完成。 这些就算是快的了。 氧同位素交换大部分被酸或碱所加速或减慢。

含氧无机酸及其盐与水中氧的同位素交换, 可基本分为三类:

(1) 在给定温度下, 经过几十以至几百小时也看不出交换的有下列实例:

化合物	温度(°C)	化合物	温度(°C)	化合物	温度(°C)
Na_2HPO_3	100	NaSO_4	180	NaClO_3	100
Na_2HPO_4	100	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	100	NaClO_4	160
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$	100	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	25	HClO_4	160
Na_2PO_4	100	$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	25		

(2) 在 20—25°C 时, 3—5 分钟(操作时间)以内, 就已经达到交换平衡的有以下一些实例:

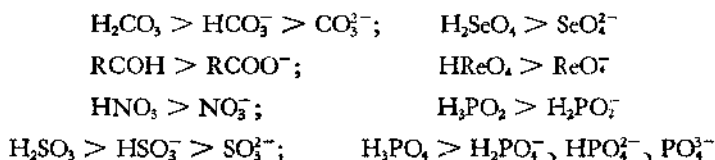
H_3BO_3	Na_2TeO_4	HIO_3
$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$	HReO_4	LiIO_3
K_2SO_3	Na_2WO_4	HIO_4
H_2SeO_3	Na_2MoO_4	NaIO_4
Na_2SeO_3		

(3) 有可度量的动力学过程的氧同位素交换, 如下表列出的一些例子:

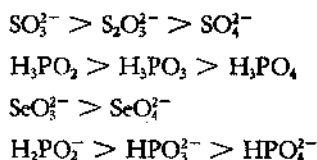
化合物	温度(°C)	速度常数 $k(\text{hr}^{-1})$
KNO_3	140	0.056
$\text{KNO}_3 + 0.1\text{NHNHNO}_3$	130	0.15
AgNO_3	140	0.16
$\text{AgNO}_3 + 0.1\text{NHNHNO}_3$	130	0.89
H_3PO_2	40	>3
NaH_2PO_2	100	0.066
H_3PO_3	100	0.13
H_3PO_4	100	0.012
$\text{K}_2\text{SO}_3 + 0.1\text{N KOH}$	100	0.28
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	70	0.29
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.5\text{N NaOH}$	100	0.0045
NaHSO_4	100	0.058
Na_2SeO_4	100	0.35
$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$	100	0.10
NaReO_4	30	0.21
LiBrO_3	140	2.5
$\text{LiBrO}_4 + 0.5\text{N LiOH}$	140	2.5

由实验结果分析,可以看出有以下规律存在:

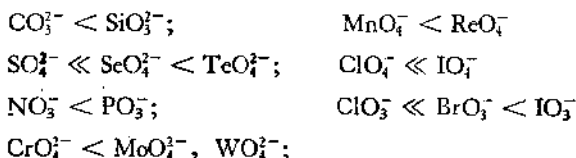
a. 交换速度上,酸比酸式盐快,酸式盐又比正盐快。例如在交换速度上可以看到:



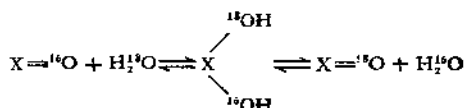
b. 具有相同中心原子的酸根中,加合的氧原子数目愈多,交换速度就愈慢,例如:



c. 属于周期表中同一副族元素的中心原子,交换速度随中心原子序数的增大而增大,例如:

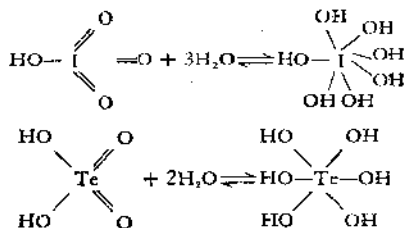


上述规律,可以用生成原酸的交换机理解释:

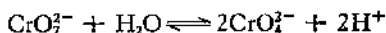


生成原酸的条件,是需要中心原子的配位数能够增加,否则就不可能加合上羟基。其次中心原子有亲电子性,在负离子中,中心原子亲电子性要比未解离的酸降低很多,这是由于存在自由负电荷。由酸式盐过渡到正盐时,负电荷增加,使中心原子亲电子性进一步降低。另一方面中心原子的亲电子性随加上氧原子的数目而降低。最后,由于 $\text{X}=\text{O}$ 键的极化性能随原子量增大而增大,这说明了规律c。

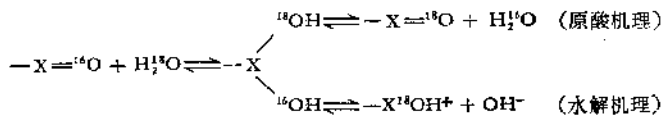
原酸生成的例子有:



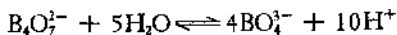
有时候氧交换还可以用水解机理解释,例如:



由水解机理看,酸和碱对交换速度有影响。对于碳酸和铬酸离子讲,OH⁻ 减慢交换,而 H⁺ 加速交换;对于重铬酸作用则正相反。这种机理并不与上述的生成原酸机理相矛盾,因为在中性和酸性溶液中,水解也是通过生成原酸进行。水解是原酸分解的两条途径之一,它可写作:

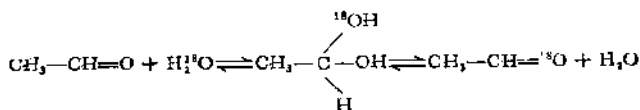


应用水解机理可以解释某些弱酸盐的交换机理,例如:



在有机物中氧与水的氧同位素交换中,醇和酚的羧基没有交换。然而在三大茴香基甲醇(CH₃O·C₆H₅)₃C—OH 里发现有交换,这个分子连接着负电性很强的 CH₃O 基,因而使 C—OH 键变弱。

酮和醛的羰基交换相当容易进行,并且被酸和碱所催化。乙醛交换机理大概是经过中间的原化合物——1,1-乙二醇的生成步骤



其他醛的交换大概也按类似机理进行。醛酮中的氧交换与烯醇化无关。这可由没有烯醇体的联苯甲酰与水的交换得到证明。

酸的羧基中氧交换很慢,交换可为强酸所加速,增加酸强度的取代基能加速交换。例如乙酸或它的碱金属盐或是它的戊酯均不进行交换,一氯酸则有缓慢的交换,在三氯乙酸里交换进行得相当迅速,在乙酸中加入强酸显示同样的影响,蚁酸到丁酸和水都没有交换,顺丁烯二酸和琥珀酸以及一些别的羧酸的交换则相当迅速,这可能是按酯化机理进行的:



在这里 $\text{R}'=\text{H}$ 。

在乙酰胺、苯甲酰胺、甘氨酸、尿素和硝基苯中,没有观察到交换,在糖中只有羰基上的氧发生交换,羟基上的氧并不交换。

氧同位素在气态 O_2 , CO , CO_2 , H_2O , SO_2 和 SO_3 彼此间以及氧化物类型的催化剂间的交换,也有不少研究,这些研究,大都在高温下进行。

O_2 和 H_2O 在催化剂上可以进行氧同位素交换。为了说明各种不同催化剂的交换活性,用在一定条件下(例如在流速 $0.9\text{cm}^3\text{s}^{-1}$)交换达到同一分数所需的温度表示,显然此温度愈低,催化剂活性就越高,表 7.1 中举出一些实例。

氧气与氧化物之间的氧同位素交换与氧化物的制造和处理条件有关。例如

在 160°C 干燥的 MnO_2 可以与 O_2 发生交换,但 500°C 干燥的 MnO_2 就不发生交换。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 的表面与 O_2 交换很快,内部的氧交换就很慢。

曾经研究过碱金属硫酸盐和氧气之间的同位素交换。交换速度与分散度有关,对于单位表面上的交换速度有如下的序列:



曾详细地研究过 CO_2 与某些氧化物间的氧同位素交换,结果列于表 7.2。

表 7.1 O₂ 和 H₂O 间的氧同位素交换

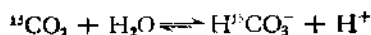
催化剂	交换 10% 的温度(°C)	交换 50% 的温度(°C)	催化剂	交换 10% 的温度(°C)	交换 50% 的温度(°C)
Mn ₂ O ₃	280	310	MoO ₃	570	630
BaO	330	400	TiO ₂	590	690
SrO	380	—	CdO	630	—
Cr ₂ O ₃	400	450	ThO ₂	640	—
CaO	400	510	CuO	650	730
Fe ₃ O ₃	420	550	SnO ₂	670	—
NiO	430	520	ZnO	680	—
MgO	500	530	ZrO ₂	700	840
V ₂ O ₅	520	630	WO ₃	720	850
浮石 + NaOH	520	700	石棉	800	—

表 7.2 氧化物与 CO₂ 间的交换

氧化物	温度(°C)	速度常数 $K(\text{min}^{-1})$
SiO ₂ (胶体)	400	0.34×10^{-3}
	500	2.2×10^{-3}
	700	20.0×10^{-3}
SiO ₂ ($d = 12\mu$)	700	1.30×10^{-3}
	900	4.60×10^{-3}
MnO ₂ ($d = 12\mu$)	200	0.30×10^{-3}
	400	1.2×10^{-3}
	700	4.4×10^{-3}
Fe ₃ O ₄ ($d = 25\mu$)	700	2.00×10^{-3}
	1100	11.00×10^{-3}
Al ₂ O ₃ ($d = 12\mu$)	800	1.10×10^{-3}
	1000	2.20×10^{-3}
	1100	7.03×10^{-3}

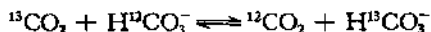
7.4.2 碳和氮的同位素交换

(1) 碳 ¹³CO₂ 和重碳酸钠阴离子 HCO₃⁻ 间的交换进行得十分迅速, 室温时, 交换于几分钟内完成, 它的机理认为是由于 CO₂ 的可逆水合而完成的:





这两反应经无数次反复,使下面的同位素交换达到平衡:



乙酸钠和丁酸钠虽不溶于乙酸酐,但前者羧基上的碳能迅速与乙酸酐发生交换。

氰化钠的 CN^- 和腈的 CN^- 基间就是在 100°C 有酸或碱存在时也完全不交换。 CO_3^{2-} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 间也不发生交换。

气体 CO_2 和 CO 之间碳同位素交换在 $>800^\circ\text{C}$ 有催化剂(Au , Ag , SiO_2) 条件下进行。添加少量氧明显增加交换速度。在石英催化时,加入氢也增加交换速度,可以认为当有痕量水蒸气存在时,催化剂表面吸附有 H_2O 和 H_2 分子,交换反应是由于



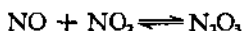
的结果。

(2) 氮 氮分子 $^{15}\text{N}_2$ 与磷酸盐溶液、亚硝酸盐溶液以及 $\text{Co}(\text{NO}_2)_3^-$ 等阴离子内的氮不交换。

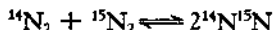
氮的各种氧化物间的交换是通过其间存在着一系列平衡达到的。例如 $^{15}\text{NO}_2$ 与 N_2O_5 的交换是通过 N_2O_5 分解达到的:



同样 N^{15}O_2 与 NO 间的快交换,是通过 N_2O_3 分解实现的:



交换反应



反映了某些与氮的合成和分解的机理有关的情况。该交换反应在铂或石英催化剂上,甚至在高于 700°C 也不进行。在钨上,有氢存在时,交换反应在 $700-900^\circ\text{C}$ 很慢地进行。另一方面,那些用于合成氮的催化剂对这个反应则很活泼。例如在合成氮使用的铁催化剂上面,几十分钟内完成,而在钨催化剂上,交换在 200°C 就以显著的速度进行。加氢显著加速在铁催化剂上的交换,而阻止在钨上的交换。在铁催化剂上的交换速度接近于氮的活化吸附和解吸速度,由此可以得出交换最慢的阶段是随着氮分子分解为原子

氮在表面上吸附的阶段；或表面吸附的氮原子再组合成氮分子的解吸阶段。

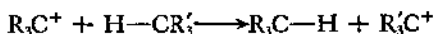
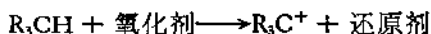
关于其他元素如硫、磷、卤素等同位素的交换反应和它们在多硫化物、络合物和氧化还原体系中的应用，以及研究这些体系中各元素的活动性和在交换中特点等方面的工作也比较多，但这多属于利用它们放射性同位素的工作，此处就不再讨论了。

7.5 复杂的同位素交换反应动力学^[2]

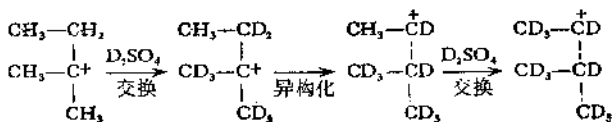
前面讨论了包括歧化反应的简单同位素交换反应动力学问题，但在实际中，所遇到的情况却不如此简单，时常在一个分子里，处于不同位置上的原子其交换本领又各不相同，这时上面讲的动力学方程就不能应用。这类情况很多，例如萘与溴化氘交换时， α 和 β 位置上的氢交换时，氢交换速度就有显著不同。0℃ 时， α -氢原子交换的速度常数是 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ， β -氢原子是 $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

在烷基取代的芳香烃中，不同位置上的氢原子交换能力的差别更大。例如在甲苯上，对位上的氢交换最快，在 25℃ 时， $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ；邻位上， $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ；间位上， $k = 3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ；而在烷基上的氢交换得更慢。

交换反应动力学的复杂性还与交换反应机理的复杂性有关。例如饱和碳氢化合物与 D_2SO_4 交换时，若化合物中没有叔碳原子就不发生交换，即使只有一个叔碳原子，交换就能很快进行。这要用链式机理解释，首先是由于叔碳原子的存在，生成了阳碳氢离子



生成的阳碳氢离子中，与 C^+ 原子相连的 C 原子上的氢就容易与 D_2SO_4 交换，例如

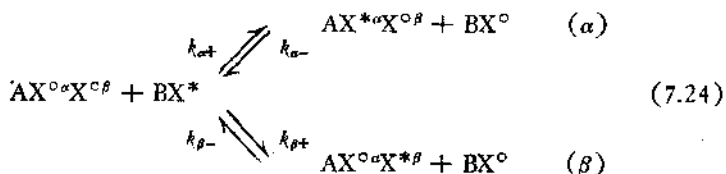


在这里交换被酸(氧化剂)催化,而交换反应动力学则由许多因素决定,它取决于阳碳氢离子 R_3C^+ 存在的时间(很短),取决于异构化的速度,取决于不同位置上的氢的交换速度,因而问题就变得非常复杂。

以上例子还只是均相中的交换过程,若是异相交换过程,则问题更为复杂。

下面是一个复杂的动力学方程简化处理的例子。

设有一个 AX_2 型分子与 BX^* 分子进行同位素交换。在 AX_2 分子中两个 X 原子处在不同的结构位置 α 和 β 上,因而具有不同交换能力。为了区别,写作 $AX^\alpha X^\beta$ 。这样在交换时就有如下的分支交换



设在 X^α 和 X^β 原子彼此间不发生分子内和分子间的交换,它们的同位素组成变化纯由 BX^* 分子的交换引起。

设

$AX^\alpha X^\beta$ 分子的总浓度为 $[A]$

BX 分子的总浓度为 $[B]$

则有

$$\begin{aligned}
 [A] &= [AX^{\circ\alpha}X^{\circ\beta}] + [AX^{*\alpha}X^{\circ\beta}] \\
 &\quad + [AX^{\circ\alpha}X^{*\beta}] + [AX^{*\alpha}X^{*\beta}] \\
 [B] &= [BX^{\circ}] + [BX^*]
 \end{aligned}$$

又令

$$\begin{aligned}
 [A_\alpha^*] &= [AX^{*\alpha}X^{\circ\beta}] + [AX^{*\alpha}X^{*\beta}] \\
 [A_\beta^*] &= [AX^{\circ\alpha}X^{*\beta}] + [AX^{*\alpha}X^{*\beta}] \\
 [B^*] &= [BX^*]
 \end{aligned}$$

对于反应 (α) 和 (β) ,可以分别列出其动力学方程:

$$\begin{aligned}
\frac{d[A_a^*]}{dt} &= k_{a+}\{[AX^{\circ\alpha}X^{\circ\beta}] + [AX^{\circ\alpha}X^{*\beta}]\}[BX^*] \\
&\quad - k_{a-}\{[AX^{*\alpha}X^{\circ\beta}] + [AX^{*\alpha}X^{*\beta}]\}[BX^{\circ}] \\
&= k_{a+}\{[A] - [A_a^*]\}[B^*] - k_{a-}\{[B] - [B^*]\}[A_a^*]
\end{aligned} \quad (7.25)$$

设 $k_{a+} = k_{a-} = k_a$, 则

$$\begin{aligned}
\frac{d[A_a^*]}{dt} &= k_a\{[A][B^*] - [A_a^*][B]\} \\
&= k_a[A][B]\left\{\frac{[B^*]}{[B]} - \frac{[A_a^*]}{[A]}\right\} \\
&= R_a\left\{\frac{[B^*]}{[B]} - \frac{[A_a^*]}{[A]}\right\}
\end{aligned} \quad (7.26)$$

同样有

$$\frac{d[A_\beta^*]}{dt} = R_\beta\left\{\frac{[B^*]}{[B]} - \frac{[A_\beta^*]}{[A]}\right\} \quad (7.27)$$

式中

$$\begin{aligned}
R_a &= k_a[A][B] \\
R_\beta &= k_\beta[A][B]
\end{aligned} \quad (7.28)$$

由于在给定条件的试验中, 化学组分浓度不变, 所以 R_a, R_β 为常数。

上列微分方程中 $[B^*]$ 虽然可以由物料平衡关系推出, 但因与 $[A_a^*]$ 和 $[A_\beta^*]$ 都有关系, 需将两组方程联立共解。设 $[B] \gg [A]$, 则在反应过程中, $[B^*]$ 可看作是不变的, 这时有

$$\frac{[B^*]}{[B]} = \frac{[B^*]_\infty}{[B]} = \frac{[A_a^*]_\infty}{[A]} = \frac{[A_\beta^*]_\infty}{[A]} = \rho = \text{常数} \quad (7.29)$$

对上面两个微分方程积分得到

$$\ln\left\{1 - \frac{[A_a^*]}{\rho[A]}\right\} = \ln\left\{1 - \frac{[A_a^*]}{[A_a^*]_\infty}\right\} = \ln(1 - r_a) = -\frac{R_a}{[A]}t \quad (7.30)$$

$$\ln\left\{1 - \frac{[A_\beta^*]}{\rho[A]}\right\} = \ln\left\{1 - \frac{[A_\beta^*]}{[A_\beta^*]_\infty}\right\} = \ln(1 - r_\beta) = -\frac{R_\beta}{[A]}t \quad (7.31)$$

式中 r_a 和 r_b 分别是 X^a 和 X^b 原子的交换分数, 由之得到

$$r_a = \frac{[B][A_a^*]}{[A][B^*]} = 1 - e^{-\frac{R_a}{[A]}t}$$

$$r_b = \frac{[B][A_b^*]}{[A][B^*]} = 1 - e^{-\frac{R_b}{[A]}t} \quad (7.32)$$

总的交换分数 r

$$r = \frac{r_a + r_b}{2} = \frac{[B]\{[A_a^*] + [A_b^*]\}}{[A][B^*]}$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \left\{ e^{-\frac{R_a}{[A]}t} + e^{-\frac{R_b}{[A]}t} \right\} \quad (7.33)$$

$(1-r)-t$ 的关系如图 7.3 所示。图中实线是复杂交换反应的总曲线, 两条虚线是分解开的每个交换原子的曲线。对于 X^a 和 X^b 来说, 其半交换时间各为 $[t_{1/2}]_a$ 和 $[t_{1/2}]_b$, 有

$$R_a = 0.693[A]/[t_{1/2}]_a$$

$$R_b = 0.693[A]/[t_{1/2}]_b \quad (7.34)$$

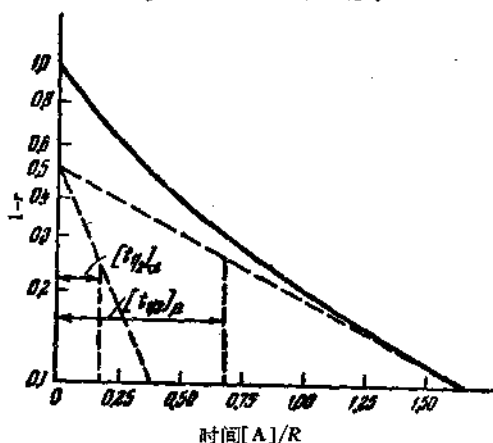


图 7.3 $(1-r)-t$ 关系图

若 $R_a \gg R_b$, $[B] \ll [A]$ 时, 其动力学曲线更为复杂。设

$$\rho_B = \frac{[B^*]}{[B]}, \quad \rho_{Aa} = \frac{[A_a^*]}{[A]}, \quad \rho_{Ab} = \frac{[A_b^*]}{[A]}$$

则其动力学曲线如图 7.4 所示.

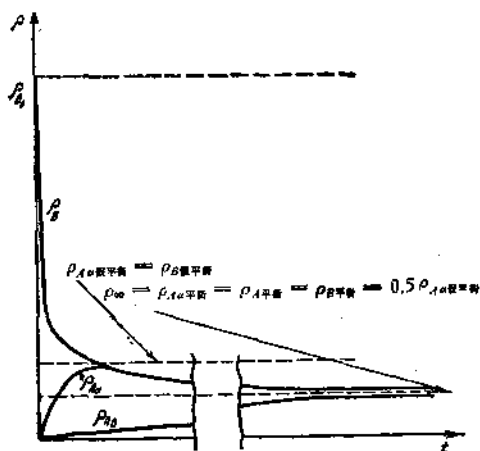


图 7.4 AX^*X^B 与 BX^* 交换

由图 7.4 可见, 由于 R_0 大, 所以 X^a 与 BX^* 的交换很快地达到平衡浓度, 但这是假平衡. 随着 BX^* 继续与 X^B 原子交换, $[B^*]$ 就降低了, 这时 X^{*a} 又向 BX 中往回交换, 从而使 $[A^*]$ 又降低下来, 最后一起达到平衡. 这时好象是 X^a 与 X^B 之间发生了交换, 但需 BX 作为中间媒介.

参 考 文 献

- [1] А. И. Бродский, "Химия изотопов", Изд. АН СССР (1957).
- [2] 罗金斯基 (С. З. Рогинский) 等主编, 孙来成等译, 《同位素在催化中的应用》, 科学出版社 (1965).
- [3] Г. П. Миклухин, "Изотопы в органической химии", Изд. АНУССР (1961).
- [4] J. F. Duncan, G. B. Cook, "Isotopes in Chemistry", Oxford (1968).
- [5] 日本化学会编, 《同位体の化学》, 化学総説, No. 23 (1979).

40.8 同位素分离

8.1 历史^[1,5,6]

还在 1886 年, Crookes 就预言了亚元素(同位素)的存在, 并且指出由于同一种元素的亚元素轻重不同, 可以用化学分馏方法来分离。

1912 年, J. J. Thomson 用抛物线法发现了氦的两种同位素以后, Aston 企图用蒸馏法分离氦同位素, 但未能成功。后来, 他使氦气反复通过素烧磁管扩散, 从而把氦的两种同位素部分分离。

1919 年, Aston 用质谱仪发现了大多数元素的同位素, 并测定了各同位素的丰度。他实际上是扩散法和电磁法分离同位素的前驱。

同年, Lindemann 用统计热力学方法计算了铅同位素在熔点(600K)时的蒸气压比, 得到 $\alpha = 1.0002$, 但分离铅同位素的实验则未能成功。在当时普遍认为同位素因质量不同只能引起某些物理性质上的差别, 而在化学性质上则是完全一样的。

由于同位素刚发现后还未找到实际用途, 因而在最初二十年间, 同位素分离方法的研究也没有什么进展。

到了 1930 年, Keesom 在 -248.4°C 蒸馏液氮, 部分分离了氮同位素, 证实了不同同位素的蒸气压确有差别。接着 Urey 在蒸馏液氢的残液中发现了被浓缩的氘。他利用 H_2 和 HD 分子的零点能差计算了它们的蒸气压差, 与实验结果符合, 引起了重视。此后分离同位素的研究工作大为增加, 仅 1932—1933 年间发表的论文数目就超过了以前 20 年的总数。与此同时, 示踪原子法在物理、化学、生物等领域内得到推广应用, 促进了各种同位素分离方法的研究在三十年代的大发展。

1933 年 Lewis 用电解法得到纯重水后,次年在挪威利用廉价的水电站建立了第一个重水工厂。

1935 年前后, Huffman 等精馏水得到富集 ^{18}O 的重氧水,但精馏液氨浓缩氮同位素则未能成功。

1933—1935 年 Urey 计算了同位素交换反应的平衡常数,提出用化学交换法分离同位素。在 1937—1940 年间,用化学交换法在实验室内浓集了 ^6Li 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{34}S 等同位素。

与此同时,物理方法分离同位素也有很大发展。1932—1934 年 Hertz 用级联气体扩散法完全分离了 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 、 H_2 和 HD 。1939 年 Beams 用离心法分离了氯同位素(用 CCl_4)。1938 年 Clusius 和 Dickel 发展了热扩散法,用热扩散柱将 H^{35}Cl 和 H^{37}Cl 分离。

在这一时期,各国的实验室都开展了分离同位素和探索新的分离方法的工作。

第二次世界大战以来,由于原子能工业的发展,需要大量的 ^{235}U 、重水、 ^{10}B 等原子堆用的燃料和材料,同位素分离由实验室规模制取转为工业规模生产。

1942 年,美国首先建造电磁分离器分离 ^{235}U 。由于产量低,后又改用气体扩散法分离 ^{235}U 。为了制造原子弹,建立了三个大型气体扩散工厂,并发展了同位素分离的级联理论。

为了生产重水,美国在四十年代初先后建立了水精馏和氢水交换法生产重水的工厂。五十年代以后,这些工厂被硫化氢双温交换法和液氢精馏法的大重水工厂所取代。目前,寻找更好的重水生产方法仍然是发展核能工业的一个重要课题。

近三十多年来,不仅为各种重要同位素的分离找出了一些最适宜的方法,而且不断把科学技术的新成就应用到同位素分离工作上。例如六十年代的色谱法、七十年代的激光法分离同位素的研究都有新的突破。

现在世界上分离及生产的稳定同位素主要有 D 、 ^6Li 、 ^{10}B 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{235}U 以及 ^3He 和一些别的惰性气体同位素。其中 D_2O 的

年产量以千吨计， ^{10}B 约为数百公斤，其他同位素年产量为公斤数量级，惰性气体同位素则约为数百升。

据 1977 年 5 月统计，重水的世界累积产量（不包括我国及苏联）已达 $11 \times 10^6 \text{kg}$ 。最早建立的重水厂是挪威的 Norsk 厂，该厂于 1935 年建立，用电解法年产 $2 \times 10^3 \text{kg}$ 重水。目前世界上最大的重水生产国为加拿大，用双温交换法生产重水，计划到 1982 年总设计生产能力达 $4 \times 10^6 \text{kg/yr}$ 。

其它所谓小同位素生产近年来也大有发展。1968 年美国原子能委员会以洛斯阿拉莫斯科学实验室 (LASL) 为中心制定的 ICONS 五年计划如表 8.1 所示。

表 8.1 LASL 稳定同位素生产计划 (kg/yr)

年 度	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{15}N	^{16}O	^{17}O	^{18}O
1970		3.5	319	1.25	360	0.143	0.838
1971		6.3	—	—	—	—	—
1972	12	6.3	479	1.88	548	0.215	1.26
1973	1200	40.3	2911	10.62	3102	1.215	7.12
1974	2400	48.0	4864	17.5	5110	2.00	11.7

8.2 同位素分离方法的分类^[5,6]

已知的各种分离混合物的方法（如精馏、扩散等方法）都可以用来分离同位素。除此以外，还利用同位素效应（如电解、化学交换法）分离同位素。根据分离原理可以将各种方法分为五大类：

- (1) 根据分子或离子的质量差而分离：电磁法、离心法等。
- (2) 根据分子或离子运动速度的不同而分离：孔膜扩散、质量扩散、热扩散、喷咀扩散、分子蒸馏、电泳等方法。
- (3) 根据热力学同位素效应而分离：精馏、化学交换、气体色谱、离子交换、吸收、萃取、分级结晶、超流动性等方法。
- (4) 根据动力学同位素效应而分离：电解、化学反应速度、光化学、激光等方法。

(5) 根据生物学同位素效应而分离。

若从实现分离过程考虑, 根据分离系数的大小和能量消耗情况又可将各种方法归纳为两大类: 单独的分离过程和统计的分离过程。

单独的分离过程包括电磁法和光化学法(包括激光)。这类过程利用同位素分子的特殊性质, 理论上讲, 一次分离即可达到绝对分离, 即单级分离系数 α_0 等于无穷大, 因而不需级联过程。但实际上, 由于电磁分离器的收集缝有一定宽度, 激光光源也不是绝对单色, 因而并不能达到绝对分离。这类分离过程效率最高, 但能耗也最大。

统计的分离过程又分为可逆的和不可逆的两类。

可逆的统计分离过程主要是根据热力学同位素效应而分离, 即利用达到热力学平衡时, 在两相或两组分间的同位素平衡分布不同而分离。精馏、化学交换、分级结晶、吸附、萃取等方法都属此类过程。由于单级分离系数 α_0 一般不太偏离 1, 故应用此类方法分离同位素需要多级级联, 实现级联较容易, 能量消耗最小。

不可逆的统计分离过程主要根据分子动力学或化学动力学的同位素效应而分离, 其共同特点是在分离同位素时必须有一个不可逆过程同时进行。例如由高压向低压或由高温向低温扩散; 由一种化学形式转变为另一种化学形式。与可逆的统计分离过程相反, 当达到热力学平衡后, 分离效果降低甚至消失。各种扩散法、离心、电解、电泳等都属这类过程。用这类方法达到同位素的有效分离也需要级联, 而且实现级联较为困难, 由于分离过程的不可逆性, 能耗也较高。

同位素分离过程的分类如表 8.2。

对于统计的分离过程, 单级分离系数 α_0 偏离 1 的程度是选择方法的重要因素。图 8.1 表示原子量 A 增大时, $\varepsilon = \alpha_0 - 1$ 的变化情况。表 8.3 是几种同位素的不同分离方法的 α_0 值的比较。

由此可见, 对于轻元素 ($A < 40$) 的同位素分离多采用热力学及动力学同位素效应法。现已发展成工业生产规模的三大方法是

表 8.2 同位素分离过程的分类

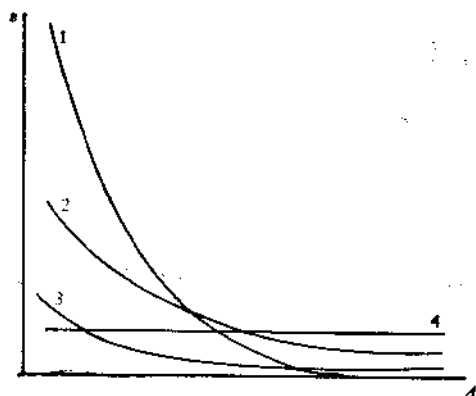
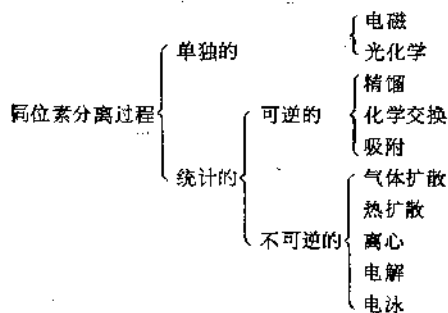


图 8.1 不同分离方法的 $A-B$ 关系

1——热力学及动力学同位素效应 2——扩散法
3——热扩散法 4——离心法

表 8.3 分离系数 α_0 的比较

分离方法	H-D	$^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$	$^{235}\text{U}-^{238}\text{U}$
精馏	1.05—1.7	1.008	1.0000
化学交换	3	1.045	1.001
气体扩散	1.23	1.029	1.0043
热扩散	1.09	1.005	~1.000
离心	1.019	1.019	1.058

电解法、精馏法和化学交换法。对于重元素的同位素分离则上述方法不适用，只好采用物理方法分离。铀同位素生产的三种主要

方法是电磁法、扩散法和离心法。热扩散法的分离系数不大，也不适于大规模生产，但由于装置较简单，适于实验室规模分离气体同位素化合物，现在多用于分离惰性气体同位素。

选择适用的分离同位素方法的首要条件是分离系数 α_0 的大小。但其他几个条件也必需考虑，这就是：实现级联过程的难易；分离级容量的大小；热力学效率(能耗)的高低。这几个条件在大规模分离生产同位素时要综合考虑。

8.3 同位素分离的级联理论^[1,4,6]

8.3.1 分离单元

单元是起分离作用的最小独立单位，例如一个电解室，一个扩散室等。

如图 8.2，原始进料以 L 的流量 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) 进入分离单元，要浓集的同位素浓度为 X (原子分数)。在分离单元中同位素被分离为头和尾两部分，其流量分别为 L' 和 L'' ，被富集的同位素浓度分别为 X' 和 X'' 。

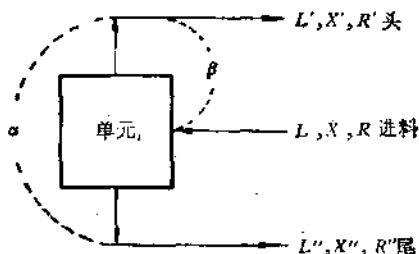


图 8.2 分离单元的流

在分离过程中 $X' > X > X''$ ，显然同位素浓集在头部。在这分离过程中有两个物料平衡：

总物料平衡

$$L = L' + L'' \quad (8.1)$$

同位素物料平衡

$$LX = L'X' + L''X'' \quad (8.2)$$

我们主要关心的是头的量和浓度。现定义出料比（或名分割度，cut） θ 如下：

$$\frac{L'}{L} = \theta, \quad \frac{L''}{L} = 1 - \theta \quad (8.3)$$

代入式(8.2)后得到

$$X = \theta X' + (1 - \theta)X'' \quad (8.4)$$

$$\theta = \frac{X - X''}{X' - X''} \quad (8.5)$$

在一般情况下，只考虑二元同位素的分离。此时，两种同位素浓度之比为丰度比 R

$$R = \frac{X}{1 - X} \quad (8.6)$$

分离单元的分离本领由单级分离系数 α 决定

$$\alpha = \frac{X'/(1 - X')}{X''/(1 - X'')} = \frac{R'}{R''} = 1 + \varepsilon \quad (8.7)$$

式中 $\varepsilon = \alpha - 1$ 为富集系数。

实际上，最重要的是进料同位素的浓缩程度。定义头的分离系数 β

$$\beta = \frac{X'/(1 - X')}{X/(1 - X)} = \frac{R'}{R} = 1 + \delta \quad (8.8)$$

式中 $\delta = \beta - 1$ 为头的富集系数。

在实际分离过程中，在分离单元内不一定能达到平衡分离系数 α_0 （即前面计算或测定的理论值）。一般情况下 $\alpha < \alpha_0$ 。在塔（交换或精馏）中分离同位素时，把相当于平衡分离系数 α_0 的分离效率的一段塔高作为 1HETP（等效理论板高，height equivalent theoretical plate）。

在如图 8.2 的分离单元中，显然 $1 < \beta < \alpha$ ，各物料流的浓度与 α, β 的关系是

$$X = \alpha X'' / [\alpha X'' + \beta(1 - X'')] \\ = X' / [X' + \beta(1 - X')] \quad (8.9)$$

$$X' = \beta X / (\beta X + 1 - X) \\ = \alpha X'' / (\alpha X'' + 1 - X) \quad (8.10)$$

$$X'' = X' / [X' + \alpha(1 - X')] \\ = \beta X / [\beta X + \alpha(1 - X)] \quad (8.11)$$

同样,还有

$$\varepsilon = (X' - X'') / (1 - X')X'' \quad (8.12)$$

$$\delta = (1 - \theta)\varepsilon / [1 - \theta(1 - X'/X'')] \quad (8.13)$$

由式(8.13)可见,当 $\theta \rightarrow 0$ 时, $\delta \rightarrow \varepsilon$. 当 $\varepsilon \ll 1$ 时

$$\delta \simeq (1 - \theta)\varepsilon \quad (8.14)$$

这说明 δ 只与 θ 有关而与 L 无关. 若分离过程需要有固定量的出料,即 $L' = \text{常数}$ 时, δ 与 L 的量有关. L 、 δ/ε 与 θ 间的关系如图 8.3.

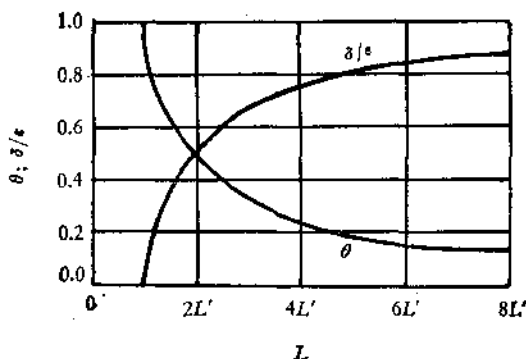


图 8.3 L - θ ; δ/ε 图

在图 8.3 中,横坐标以 L' 为单位. 由之可见,当进料量 L 由 L' 增大到 ∞ 时, δ/ε 值由 $0 \rightarrow 1$, 而 θ 值由 $1 \rightarrow 0$. 即出料比增大时分离效率减小,要想得到大的分离效率出料比就要降低. 两条曲线交点在 $\theta = 0.5$ 处,此点上 $\delta = 0.5\varepsilon$, 而且有 $\theta L = (1 - \theta)L$, 即 $L' = L''$, 这是在分离单元中分离的最佳条件. 在选择条件时

不应离交点太远。

由于在绝大多数情况下， δ 或 ε 值都很小，一个单元的分离作用达不到要求，而且一个单元的容量有限，也满足不了量的要求。这时就需要将许多单元并联成级，将许多级串联成级联。

8.3.2 级和级联

级是由许多并联的单元组成，同一级内各单元的进料浓度和出料浓度分别相等，例如由电解室并联成的电解槽。有时一级也可以只有一个单元。

级联是由许多级串联组成的，其特点是前一级的头作为下一级的进料，如此可以达到逐级富集同位素。

单元、级和级联的关系如图 8.4。

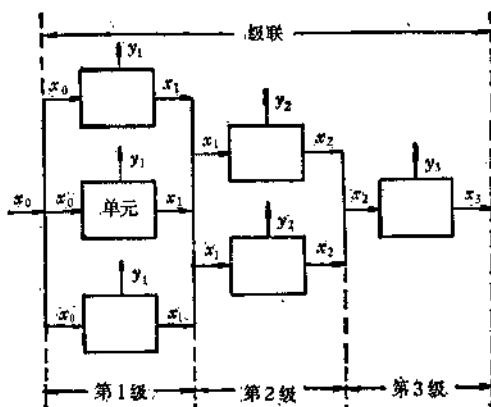


图 8.4 单元、级和级联

常见的级联有两种：简单级联和逆流循环级联。

简单级联如图 8.5 所示，其特点是前一级的头作为下一级的进料，但各级的尾皆不回收，亦即级间没有回流。图中 F 为原始进料量， P 为产品出料量， G_i 为第 i 级尾的量。有物料平衡关系

$$\begin{cases} F = P + \sum_{i=1}^n G_i \\ F X_F = P X_P + \sum_{i=1}^n G_i Y_i \end{cases} \quad (8.15)$$

在简单级联中,各级流速不等,级数越高,流速越小。

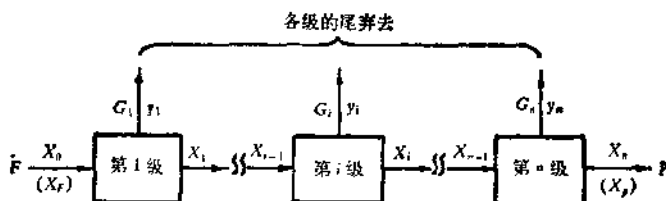


图 8.5 无回流的简单级联

在较大规模分离同位素的过程中大都采用逆流循环级联,如图 8.6。其特点是前一级的头作为次一级的进料,而次一级的尾又转回来作为前一级进料的一部分,同时级联的产品端必须有回流器把大部分产品返回级联。

在逆流循环级联中,由进料点到产品端的一段叫作**富集段**(或浓缩段),由进料点到废料端的一段叫作**剥淡段**(或抽提段)。对于 n 级级联,废料端为第一级,产品端为第 n 级,进料点在第 n_w 级和第 n_w+1 级之间。在操作平衡后,各级的头和尾的流量和浓度都不再变化。这时级联有物料平衡关系:

$$\left. \begin{aligned} F &= P + W \\ F X_F &= P X_P + W X_W \end{aligned} \right\} \quad (8.16)$$

这里 W 和 X_W 是废料的出料量和浓度。

实际上,独立的外变数只有四个。例如,当 X_F , X_P , X_W 和 P 给定后, F 和 W 的值可以确定

$$F = P(X_P - X_W)/(X_F - X_W) \quad (8.17)$$

$$W = P(X_P - X_F)/(X_F - X_W) \quad (8.18)$$

在富集段由第 i 级和第 $i+1$ 级之间,同样有物料平衡

$$\left. \begin{aligned} L'_i &= L''_{i+1} + P \\ L'_i X'_i &= L''_{i+1} X''_{i+1} + P X_P \end{aligned} \right\} \quad (8.19)$$

同样,在剥液段在第 i 级和第 $i+1$ 级之间有:

$$\left\{ \begin{aligned} L'_i &= L''_{i+1} - W \\ L'_i X'_i &= L''_{i+1} X''_{i+1} - W X_W \end{aligned} \right. \quad (8.20)$$

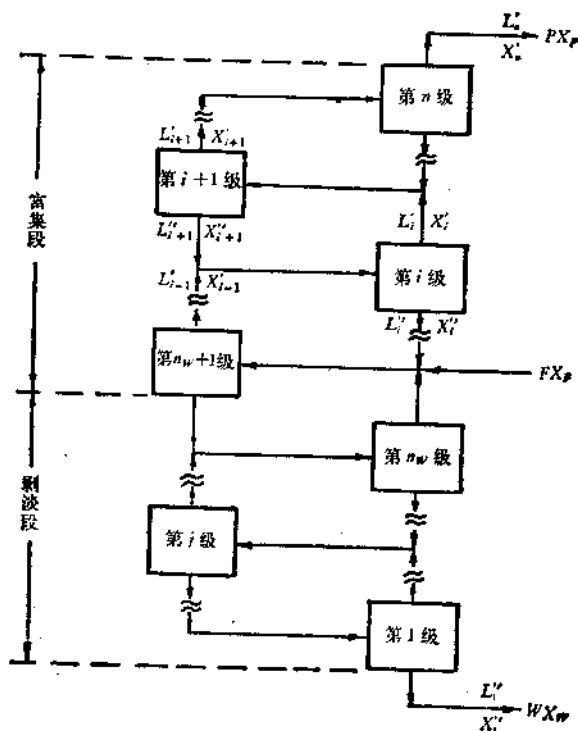


图 8.6 逆流循环级联

8.3.3 最小级数和最小回流比

由式 (8.19) 得到在任一级间上升流的浓度 X'_i 与下降流浓度 X''_{i+1} 之差

$$X'_i - X''_{i+1} = (X_P - X'_i) / \frac{L'_{i+1}}{P} \quad (8.21)$$

L''_{i+1}/P 是为回流比。在全回流时, 出料为 0。此时 $L''_{i+1}/P \rightarrow \infty$, 而 $X'_i = X'_{i+1}$ 。

在全回流时, 为达到一定分离度所需的级数最少。这时有

$$\begin{aligned} R'_{i+1} &= R'_i \\ R'_{i+1} &= \alpha R'_i \\ R_p = R'_n &= \alpha R'_{n-1} = \cdots = \alpha^{n-1} R'_1 \\ R'_1 &= \alpha R''_1 = \alpha R_w \end{aligned}$$

最后得到

$$R_p = \alpha^n R_w \quad (8.22)$$

$$n = \frac{\ln(R_p/R_w)}{\ln \alpha} \quad (8.23)$$

定义 Q 为总分离度

$$Q = R_p/R_w = \alpha^n \quad (8.24)$$

当 $\alpha - 1 = \varepsilon \ll 1$ 时, 式 (8.23) 写作

$$n = \frac{\ln Q}{\ln \alpha} = \frac{\ln Q}{\varepsilon} \quad (8.25)$$

式 (8.23) 和 (8.25) 是有名的 Fenske 公式。给出的 n 值为最小级数。在分离同位素时由于 ε 很小, 而 Q 又很大, 所以需要最小级数是很大的。例如在气体扩散工厂, 为了把 ^{235}U 由 0.4% 富集到 80%, $\alpha = 1.0043$, 这时最小级数 $n_{\text{最小}}$

$$n_{\text{最小}} = \frac{\ln\left(\frac{0.80}{0.20} \times \frac{0.996}{0.004}\right)}{\ln 1.0043} = 1609$$

在全回流时, 上一级与下一级间的浓度差 $X'_{i+1} - X'_i$ 为最大, 随着回流比 L''_{i+1}/P 的减小, 这浓差也减小, 当浓差为 0 时, 即

$$X'_{i+1} = X'_i \quad (8.26)$$

这时的回流比为最小回流比。由式 (8.7) (8.21) 和式 (8.26) 得到

$$(L''_{i+1}/P)_{\text{最小}} = \frac{(X_p - X'_i)[X'_i + \alpha(1 - X'_i)]}{(\alpha - 1)X'_i(1 - X'_i)} \quad (8.27)$$

当 $X'_i \ll 1$ 时

$$(L''_{i+1}/P)_{\min} \simeq (X_p - X'_i)\alpha/X'_i(\alpha - 1) \quad (8.28)$$

式(8.28)可用于重水等生产装置的进料段上。

当 $\alpha - 1 = \varepsilon \ll 1$ 时, 式(8.27)变为

$$(L''_{i+1}/P)_{\min} \simeq (X_p - X'_i)/\varepsilon X'_i(1 - X'_i) \quad (8.29)$$

式(8.29)通用于氢以外的各种同位素分离。

在分离同位素时, 当 $\alpha \rightarrow 1$ 时, 最小回流比的值是很大的。例如用精馏法浓集 H_2^{18}O , 设进料点上 $X'_i = 0.20\%$, 产品浓度 $X_p = 50\%$, 分离系数 $\alpha = 1.0046$, 这时最小回流比

$$L''/P = \frac{0.50 - 0.002}{0.0046 \times 0.002 \times 0.998} = 5.4 \times 10^4$$

在实际操作中, 回流比应大于最小回流比。

8.3.4 理想级联

上面介绍了级联的基本性质。问题在于如何在给定条件下 (X_F, X_P, X_W, P), 寻找一个最佳级数和最佳流量, 也就是要找出一个合乎理想的级联。

级联的作用是把同位素混合物分离。因此在一个理想级联中就不应该有不同浓度的物流流混合而造成相反的结果, 否则必然会增加流量和级数。

如图 8.6, 任一级的进料由两部分组成, 即前一级的头和后一级的尾混合组成, 因此在理想状态下应该有

$$X''_{i+1} = X'_{i-1} = X_i \quad (i = 2, 3, \dots, n-1)$$

理想级联的另一个条件是 β 在整个级联中是常数, 这时 θ 和 δ 也都是常数。因为如果级联各级的 δ 不同, 则 θ 也必不同, 因而式(8.29)就不能成立。

由式(8.8)

$$\beta = R'_i/R_i \quad (8.30)$$

而由式(8.29)

$$R''_{i+1} = R'_{i-1} = R_i \quad (i = 2, 3, \dots, n-1) \quad (8.31)$$

因而在理想级联中有

$$\beta = R'_i / R''_{i+1} \quad (8.32)$$

而

$$R'_{i+1} = \beta R'_i = \beta^2 R''_{i+1} \quad (8.33)$$

由式(8.7)有

$$R'_{i+1} = \alpha R''_{i+1} \quad (8.34)$$

最后得到

$$\beta = \sqrt{\alpha} \quad (8.35)$$

这是理想级联的一个关键性质,在这时 $\theta = 1/2$ 。

当 $\alpha - 1 \ll 1$ 时

$$\beta - 1 \simeq (\alpha - 1)/2 \quad \delta \simeq \epsilon/2 \quad (8.36)$$

这个关系在除氢以外的同位素分离时都适用。在这时级联的级数可以用连续函数表示。相邻级间的浓度梯度可表为

$$\frac{dX}{di} = \frac{X'_i - X'_{i-1}}{i - (i-1)} = X'_i - X'_{i-1} \quad (8.37)$$

由式(8.29)理想级联的条件

$$\frac{dX}{di} = X'_i - X_i \quad (8.38)$$

由式(8.8)

$$X' - X = \delta X(1 - X') \quad (8.39)$$

代入式(8.38)得到

$$\frac{dX}{di} = \delta X_i(1 - X'_i) \quad (8.40)$$

由于 $\delta \ll 1$, 而 $X'_i \simeq X_i$, 所以

$$\frac{dX}{di} = \delta X_i(1 - X_i) \quad (8.41)$$

为了求级联的级数,积分式(8.41), i 由 $0 \rightarrow n+1$, X 由 $X_w \rightarrow X_p$ 得到

$$n = \frac{1}{\delta} \ln \frac{X_p(1 - X_w)}{X_w(1 - X_p)} - 1 = \frac{1}{\delta} \ln Q - 1 \quad (8.42)$$

对剥淡段, i 由 $0 \rightarrow n_w+1$, X 由 $X_w \rightarrow X_F$,

$$n_w = \frac{1}{\delta} \ln \frac{X_F(1 - X_W)}{X_W(1 - X_F)} - 1 \quad (8.43)$$

对于任何 α 值时, 可以导出

$$n = \frac{\ln Q}{\ln \beta} - 1 \quad (8.44)$$

与式 (8.25) 相比较, 可知理想级联的级数是全回流时的最小级数的二倍减 1。

对于浓度和级数的关系, 由于 $R'_n = \beta^{n-1} R'_1$, $R'_n = R_F$, 故求得

$$X'_i = X_{i+1} = X''_{i+1} = \frac{\beta^i X_F}{\beta^i X_F + \beta^n (1 - X_F)} \quad (8.45)$$

在剥淡段

$$X''_j = X_{j-1} = X'_{j-2} = \frac{\beta^{j-1} X_W}{\beta^{j-1} X_W + (1 - X_W)} \quad (8.46)$$

理想级联的回流比, 将式 (8.29) 代入式 (8.21)

$$\frac{L''_{i+1}}{P} = \frac{X_F - X_{i+1}}{X_{i+1} - X''_{i+1}} \quad (8.47)$$

由式 (8.32)

$$\beta = \frac{X'_i / (1 - X'_i)}{X''_{i+1} / (1 - X''_{i+1})} = \frac{X_{i+1} / (1 - X_{i+1})}{X''_{i+1} / (1 - X''_{i+1})} \quad (8.48)$$

$$X_{i+1} = \frac{\beta X''_{i+1}}{1 + (\beta - 1) X''_{i+1}} \quad (8.49)$$

代入式 (8.47) 得到

$$\frac{L''_{i+1}}{P} = \frac{1}{\delta} \left[\frac{X_F}{X''_{i+1}} - \frac{\beta(1 - X_F)}{1 - X''_{i+1}} \right] \quad (8.50)$$

这与最小回流比式 (8.27) 类似, 仅以 β 代替了 α 。当 $\alpha - 1 \ll 1$ 时, 式 (8.50) 可化简为

$$\frac{L''_{i+1}}{P} = \frac{X_F - X''_{i+1}}{\delta X''_{i+1} (1 - X''_{i+1})} \quad (8.51)$$

这与最小回流比式 (8.29) 类似, 仅以 δ 代替了 ε 。

对于剥淡段则同样有

$$\frac{L'_j}{W} = \frac{1}{\delta} \left(\frac{1 - X_w}{1 - X'_j} - \frac{\beta X_w}{X'_j} \right) \quad (8.52)$$

当 $\alpha - 1 \ll 1$ 时, 式 (8.52) 变为

$$\frac{L'_j}{W} = \frac{X'_j - X_w}{\delta X'_j (1 - X'_j)} \quad (8.53)$$

由式 (8.45) 和式 (8.50) 消去 X''_{i+1} , 得到

$$\frac{L''_{i+1}}{P} = \frac{1}{\delta} [X_p(1 - \beta^{i-n}) + (1 - X_p)\beta(\beta^{n-i} - 1)] \quad (8.54)$$

同样从式 (8.46) 和式 (8.52) 消去 X'_j , 得到

$$\frac{L'_j}{W} = \frac{1}{\delta} [X_w\beta(\beta^j - 1) + (1 - X_w)(1 - \beta^{-j})] \quad (8.55)$$

由式 (8.54) 和式 (8.55) 可看出, 回流比为级数的函数。

下面举一个用气体扩散法分离 ^{235}U 的级联例子。该级联 $\alpha = 1.0043$, $X_F = 0.0072$, $X_P = 0.80$, $X_W = 0.0040$ 。为了生产 1 mol 含 80% ^{235}U 的 UF_6 , 总进料量由式 (8.17) 求得

$$F = \frac{0.80 - 0.0040}{0.0072 - 0.0040} = 249 \text{ mol}$$

废料量由式 (8.18) 求得

$$W = \frac{0.80 - 0.0072}{0.0072 - 0.0040} = 248 \text{ mol}$$

由式 (8.35) 和式 (8.36) 求得

$$\beta = 1.00215, \quad \delta = 0.00216$$

总级数 n 由式 (8.42) 求得

$$n = \frac{1}{0.00215} \ln \frac{0.80 \times 0.996}{0.004 \times 0.20} - 1 = 3217$$

剥淡段级数 n_w 由式 (8.43) 求得

$$n_w = \frac{1}{0.00215} \ln \frac{0.0072 \times 0.996}{0.0040 \times 0.9928} - 1 = 274$$

在富集段头的流速由式 (8.54) 求得

$$\begin{aligned} L'_i &= L''_{i+1} + 1 \\ &= 1 + \frac{(1 - 1.00215^{i-3217}) \times 0.80}{0.00215} \end{aligned}$$

$$+ \frac{1.00215}{0.00215} \times (1.00215^{3217-i} - 1) \times 0.20$$

式中 $274 < i \leq 3217$.

在剥蚀段,由式(8.55)

$$L'_i = \frac{248}{0.00215} [1.00215 \times (1.00215^i - 1) \times 0.004 + (1 - 1.00215^{-i}) \times 0.996]$$

式中 $0 < i \leq 274$.

图 8.7 是这两个方程的图,锥形柱的高度与级数相应,而锥的宽度与头的流速相应。

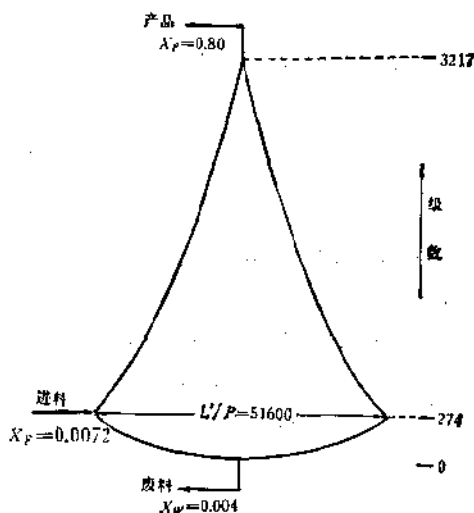


图 8.7 在理想级联中流对级数的关系

如图,最大的级内流量在进料点,在这点上 $L'/P = 51600$. 在趋近产品端和废料端时,流量就急骤减小. 这正是理想级联的特征。

最后简单介绍一下总循环量 J ,它是在级联内各级上升和下降流量的总和

$$J = \sum_{j=1}^{n_W} L'_j + \sum_{j=1}^{n_W} L''_j + \sum_{i=n_W}^{n-1} L'_i + \sum_{i=n_W}^{n-1} L''_i \quad (8.56)$$

这是量度一个分离装置能力的标准，也就是表示分离装置需要耗费的能量有多大。

将前面有关公式代入后可以得到总循环量 J 的公式为

$$J = \frac{\beta + 1}{(\beta - 1) \ln \beta} \left[W(2X_W - 1) \ln \frac{X_W}{1 - X_W} + P(2X_P - 1) \ln \frac{X_P}{1 - X_P} - F(2X_F - 1) \ln \frac{X_F}{1 - X_F} \right] \quad (8.57)$$

现在引进一个新的函数 $V(x)$

$$V(x) = (2X - 1) \ln \frac{X}{1 - X} \quad (8.58)$$

$V(x)$ 名叫分离势，有表可查。代入式 (8.57) 得到

$$J = \frac{\beta + 1}{(\beta - 1) \ln \beta} [WV(x_W) + PV(x_P) - FV(x_F)] \quad (8.59)$$

由式中可见，总循环量为两部分的积。头一部分为头的分离系数 β 的函数，第二部分则为外变数的函数。头一部分用来度量分离的难易程度，当 β 趋于 1 时增大，偏离 1 时减小。当 $\alpha - 1 \ll 1$ 时，头一部分变为 $2/\delta^2$ 。第二部分用来度量分离的效果，名叫“分离功率”或“分离负荷”，以符号 D 表示。当进料出料点较多时， D 定义为

$$D = \sum_i N_i V_i \quad (8.60)$$

式中 N 为进料或出料量，进料为负值出料为正值。在 $\alpha - 1 \ll 1$ 时

$$J = 2D/\delta^2 \quad (8.61)$$

我们还可以证明头的总流量 J' 和尾的总流量 J'' 是相等的。所以

$$J' = J'' = \frac{J}{2} = \frac{D}{\delta^2} \quad (8.62)$$

这在确定一个同位素分离装置的特性时是很有用的。以上面分离²³⁵U的级联为例,头的总流量为

$$J' = \frac{1}{0.00215} [0.832 + 248 \times 5.473 - 249 \times 4.856]$$

$$= 32450000$$

这就是图 8.7 中锥形的面积。说明每分离 1 mol 含 80% ²³⁵U 的 UF₆, 就必须抽动三千万 mol 的 UF₆。应指出, 对于理想级联, 这面积最小, 也就是说能耗最低。在实际工作中并不能完全把级联安排得正符合理想的锥形, 大多数情况下是如图 8.8 的虚线状态, 这就是塔级联。

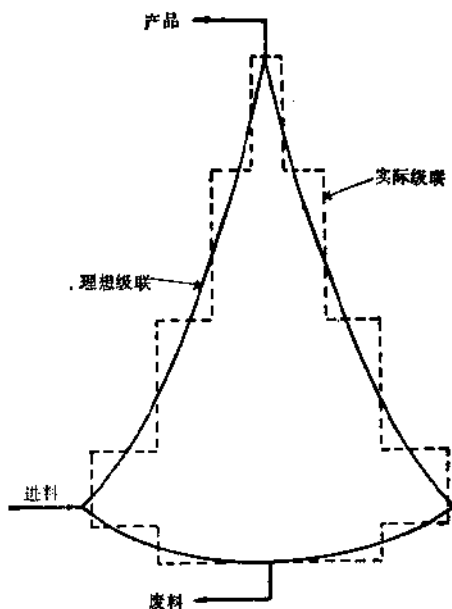


图 8.8 理想级联与实际级联

在理想级联中,要求流速逐级改变,这给设备制造和生产控制带来许多不便。²³⁵U 的扩散分离是按理想级联配布。在重水生产及轻同位素分离时常用精馏或化学交换法,都是采用塔级联。

其特点是流量逐段(塔)改变,即在同一塔内流量不变,但各塔流量不同。如图 8.8,由于 L/P 随级数 n (浓度 X) 的变化与理想级联相近,所以又叫作“方形化的理想级联”。

精馏柱(交换柱)的理论 with 一般分离混合物的情况相似,这里不再介绍。

关于级联操作的更详细理论可参阅有关专著。

8.4 轻元素同位素的分离方法^[1,3,5,6,7]

8.4.1 电解法

电解水时,氢和氧的同位素都有分离。1933 年 G. N. Lewis 和 MacDonald 用减容电解法第一次制得接近纯的重水。1934 年在挪威建立的世界第一座重水厂,采用电解法生产重水直到 1943 年,这在当时是唯一的方法。现代生产重水的过程中,仍然采用减容电解法制取最后的浓重水成品。

水电解时,其动力学同位素效应随电极材料、电解条件而变。氢-氘的 α 在 3—12 之间, ^{16}O — ^{18}O 的 α 仅为 1.02 左右。

表 8.4 列出了不同电极材料的氘的电解分离系数。电解条件是 15°C 、 KOH 5%、 $0.05\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

表 8.4 不同金属阴极的氘电解分离系数

阴 极	α	阴 极	α
电解铁	13.2	铜	10.5
低碳钢	12.2	镍	8.0
铂	8.8	锌	5.1
钨	7.8	镉	5.9
铅	10.6	锡	5.5
银	10.2	铋	4.0

氘的电解分离系数是温度的函数,表 8.5 列出软钢阴极、5—20% KOH 电解液、电流密度 $0.05\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电解时,不同温度条件下分离系数的变化。

表 8.5 氘电解分离系数的温度变化

$t(^{\circ}\text{C})$	-15	1	6	15	25	50	75	97
α	17.5	14.4	13.2	12.7	10.6	8.6	7.1	5.8

工业上用电解法富集氘时大多用铁作阴极，铁中杂质越少，电极表面越光洁，则 α 越高。由天然水初浓氘的过程常与电解制氢氧的工厂相结合，进行恒容电解。此过程的特点是电解时不断向电解槽内添加原料水以保持水量不变。

设 V 为恒容电解槽的总水量， F 为加入原料水的速度， x_0 为原料水的氘浓度， x 和 y 为在某瞬间电解槽液和电解氢中的氘浓度， G 为电解水的速度。

对于无出料的恒容电解， $F = G$ ，这时有物料平衡

$$x_0 F dt = y G dt + V dx \quad (8.63)$$

在低氘浓时 $y = x/\alpha$ ，代入式 (8.63) 有

$$x_0 F dt = \frac{x}{\alpha} F dt + V dx$$

积分后得到

$$t = \frac{V}{F} \alpha \ln \frac{\alpha x_0 - x_0}{\alpha x_0 - x_t} \quad (8.64)$$

当 $t \rightarrow \infty$ $X_t \rightarrow X_\infty = \alpha x_0$ ，式 (8.64) 写作

$$t = \frac{V}{F} \alpha \ln \frac{1}{1 - R_t} \quad (8.65)$$

式中 R_t 为平衡度

$$R_t = \frac{X_t - X_0}{X_\infty - X_0} \quad (8.66)$$

在无出料的恒容电解时，槽液的极限浓度只能是原料水的 α 倍。槽的平衡时间理论上要 ∞ ，实际上 $R_t = 95-99\%$ 即已达稳定状态。

在实际操作过程中，由于水的蒸发，电解氢中总带有一定量的水气。这相当于有出料的过程。设蒸发水量为 P ，在某瞬间浓度为槽液浓度 x （未考虑蒸发时的分离）。此时进料量 F 应等于

$P + G$, 而出料比

$$\theta = \frac{P}{P + G} = \frac{P}{F} \quad (8.67)$$

在低浓时的物料平衡关系为

$$x_0 F dt = y F (1 - \theta) dt + x F \theta dt + V dx \quad (8.68)$$

积分后得到

$$t = \frac{V}{F} \beta \ln \frac{1}{1 - R_t} \quad (8.69)$$

β 为头的分离系数

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1)\theta} \quad (8.70)$$

槽液的极限浓度 $X_\infty = \beta X_0$ 。

为了把一个电解水的工厂改造成生产重水副产品的工厂, 必须把电解槽合理地分级作成级联。图 8.9 是一个 6 级理想级联的设计。其中 $\alpha = 6$, $\theta = 0.5$, $\beta = \sqrt{6}$ 。

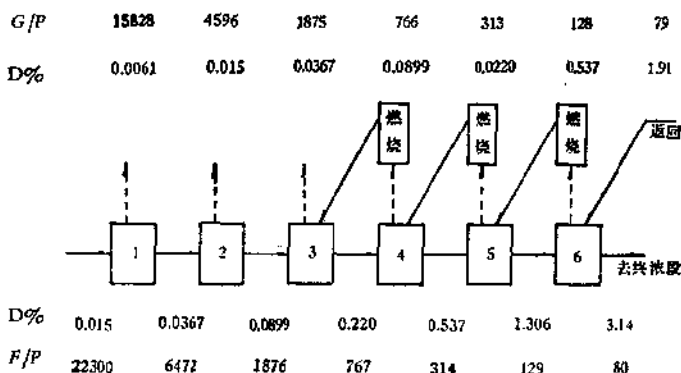


图 8.9 6 级恒容电解级联

在这级联中,前三级的电解氢中氘浓度不大,这部分氢可作为普通氢的产品。在第三级以后,氢中的氘含量都高于进料水,应烧成水回收作为前一级的进料。这样 6 级级联可将水中氘含量提高到 3.14%。烧氢量约占电解总量的 5.14%。在一个生产氢 9330

$\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ 的工厂中,每天可生产 $8.5\text{kgD}_2\text{O}$ 。

在重水生产的终浓段比较多地采用减容电解,一般用低碳钢作电极,无隔膜,由于氘浓度高,必须用燃烧法回收氢中的氘。

减容电解的计算公式可用式 (6.54),但由于电解气挟带水蒸气,如式 (8.67) 中以 θ 表示电解时蒸发、挟带水量与消耗总水量之比,则有关系

$$\left(\frac{V_0}{V}\right)^{(1-\theta)\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)} = \left(\frac{x}{x_0}\right)\left(\frac{1-x_0}{1-x}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (8.71)$$

式中 V_0 , x_0 及 V , x 分别表示电解开始及终了时槽内的水量及其氘浓度, (V_0/V) 为浓缩比。在浓缩比给定时,有蒸发时将使 x/x_0 减小,即蒸发对浓缩重水不利。所以一般减容电解都在低温进行。这样既可以减小 θ 值,又可以增加 α 值。

近年来,有人研究液氨电解时氘的分解系数。以 NH_4Br 作电解质,用铁作阴极,在 -45°C 时 $\alpha = 28.3$, -20°C 时 $\alpha = 16.7$ 。

除氢以外,所有其他元素的同位素的电解分离系数都接近 1,如表 8.6 所示,因此用电解法分离这些同位素的实用价值不大。对于氢的放射性同位素氚,曾有人测得在碱性溶液中电解时 $\alpha = 13.4-14.7$,所以用电解法富集氚是最有效的方法。

表 8.6 一些同位素的电解分离系数

同位素	电解质	电 极	α
$^6\text{Li}-^7\text{Li}$	LiCl 水溶液	铂	1.055
$^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$	NH_4Cl 水溶液	汞	1.006
$^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$	NaCl 水溶液	铂	1.061
$^{39}\text{K}-^{40}\text{K}$	KCl 水溶液	铂	1.055

氧同位素的电解分离系数虽然不大,但由于天然水中重氧含量比氘高得多,在电解富集氘时氧同位素也有一定富集。在用密度法分析重水含量时必须考虑到这一点。关于氧同位素 (^{18}O) 在各种电极上的电解分离系数值如表 8.7。

表 8.7 ^{18}O 的电解分离系数

阳极材料	电解质	电流密度 ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	温度($^{\circ}\text{C}$)	α
Pt(亮)	0.1M HClO_4	0.750	25	1.0114
Pt	0.1M NaOH	0.600	25	1.0110
Pt(黑)	0.1M NaOH	0.230	25	1.0135
Pt	0.5M NaF	0.500	25	1.0105
Pd	0.1M HClO_4	0.120	25	1.0074
Pd	0.1M NaOH	0.080	25	1.0072
Ir	0.1M NaOH	0.620	25	1.0110
Au	0.1M HClO_4	0.024	25	1.0051
Au	0.1M NaOH	0.004	25	1.0068
Au	同上	0.012	75	1.0032
Ag	同上	0.060	25	1.0180
Sn	同上	0.005	25	1.0035
Pb	同上	0.035	25	1.0105
Cu	同上	0.017	25	1.0072
Co	同上	0.022	25	1.0167
Ni	同上	0.100	25	1.0082
Ni	同上	0.350	75	1.0077
Fe	同上	0.120	25	1.0175
Fe	同上	0.150	75	1.0137
Ti	同上	0.035	25	1.0077

8.4.2 蒸馏法

蒸馏是分离液体混合物的经典方法，基本上分为简单蒸馏和精馏。简单蒸馏是减容蒸馏，只适用分离蒸气压相差很大的混合物。由于同位素分子变种的蒸气压相差甚小，所以用简单蒸馏法来富集同位素是徒劳无益的。例如在 100°C 用简单蒸馏法制取 1 ml 重氧富集加倍的水（即含 H_2^{18}O 0.4% 的水），需要蒸发掉 $2 \times 10^{27}\text{kg}$ 的天然水，这当然是不可能的。所以分离同位素必须采取多级蒸馏即精馏过程。

近二十年来，随着低温技术的进步和新型精馏塔的相继出现，精馏法在同位素分离中的应用日益发展。液氢精馏是工业上生产重氢的主要方法之一，水精馏是重水生产中中浓段和高浓段的主

要浓缩方法。其它轻同位素如 ^{10}B 、 ^{15}N 、 ^{13}C 、 ^{18}O 、 ^{17}O 等也都用精馏法进行分离。至于重元素的同位素由于蒸气压的同位素效应太小,不宜采用精馏法分离。

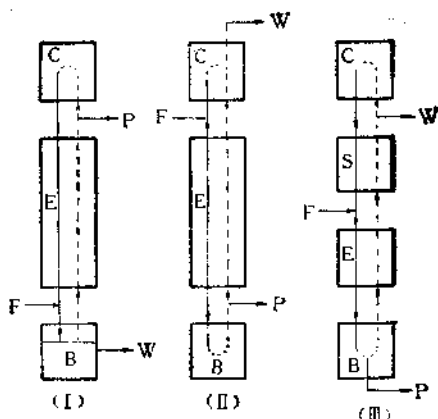
表 8.8 列出了一些同位素分子的蒸气压比 α 。

表 8.8 一些同位素体系的蒸气压比

体 系	T(K)	α
H_2 -HD	20.4	1.73
^{20}Ne - ^{22}Ne	24.7	1.0445
$^{14}\text{N}_2$ - $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	64.8	1.0062
	77.0	1.0040
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	68.3	1.0109
	81.1	1.0070
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ - $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	69.5	1.0100
	90.0	1.0052
$^{12}\text{CH}_4$ - $^{13}\text{CH}_3\text{D}$	90.0	1.0025
	110.0	0.9965
^{36}Ar - ^{40}Ar	83.8	1.006
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ - $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	109.5	1.032
	121.6	1.0262
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ - $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	109.6	1.0465
	121.7	1.0368
$^{10}\text{BF}_3$ - $^{11}\text{BF}_3$	173.1	0.9935
$^{10}\text{BCl}_3$ - $^{11}\text{BCl}_3$	211.4	1.0000
	286.0	0.9970
NH_3 -ND $_3$	202.0	1.227
	235.7	1.139
$^{14}\text{NH}_3$ - $^{15}\text{NH}_3$	200.0	1.0050
	239.0	1.0025
$^{12}\text{CCl}_4$ - $^{13}\text{CCl}_4$	307.7	0.9987
H_2O -HDO	313.1	1.059
	373.1	1.026
H_2^{16}O - H_2^{18}O	350.0	1.0065
C_6H_6 - C_6D_6	330.0	0.9973

精馏塔的几种流程如图 8.10 所示。

(I) 型是用来取得较易挥发的同位素组分的精馏塔,进料点



C——冷凝器； E——浓缩塔； B——蒸发器； S——抽提塔；
F——进料； P——产品； W——废料。
——液相 ——气相

图 8.10 精馏塔的几种流程

在塔釜（蒸发器），由塔顶得到产品。例如由天然水制取无氘水(H_2O)。

(II) 型用来取得较难挥发的同位素组分，由塔顶进料，塔底得产品。由于回收率低，适用原料价格低的情况，如蒸馏天然水以富集 D 或 ^{18}O 。

(III) 型的塔兼有浓缩塔和抽提塔，可以用来同时得到易挥发和难挥发的两种同位素组分。由塔中间进料。这流程可以提高回收率，例如精馏 BF_3 浓集 ^{10}B 时，由于原料较贵，就需增加抽提段以提高 ^{10}B 的收率。

由于分离同位素的精馏塔所需理论塔板数多，并且要处理大量物料，因此应满足下列要求：(1)能允许较大的蒸气线速度；(2)板效率高；(3)塔的压力降要低；(4)塔的滞留量要小。实际上，要完全满足这些条件是困难的，应根据具体条件来选择合适的精馏设备。

为了提高分离效率、节省能耗，缩短平衡时间，在较大规模的精馏分离工厂中多采用塔级联流程。

美国的摩根城工厂是 1943 年建立的用水精馏法生产重水的工厂,把含氘 0.0143% 的水浓缩到 99.8%,每年生产重水 3050kg,氘的收率为 2.8%,生产 1 mole 重水需要 250000 mole 水作进料。图 8.11 是该厂的流程。

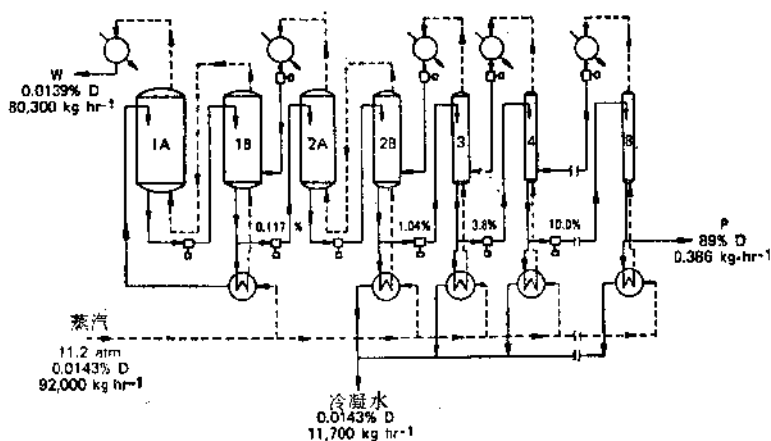


图 8.11 摩根城水蒸馏厂简化流程

摩根城厂为八级精馏塔组成的级联,无抽提段。第一、二级塔各由两塔串联而成,而第一级又由五组并联的塔组成。第三级以后都是单塔,其直径随级数增加而减小。前三级为泡罩塔,四至八级为填料塔,用 $15 \times 15\text{mm}$ 瓷环作填料,开工后 90 天达到稳定状态。各塔的参数如表 8.9。第八级塔底产品浓度为 89.0%,经电解后得到 99.8% D 的重水。

水精馏是制取重氧水的最主要方法,1937 年 Urey 和 Huffman 用高 10.7m,直径 18cm 的旋转精馏柱首先得到 0.955% H_2^{18}O 的产品。由于旋转柱结构复杂,以后多采用高效填料塔或多管 Kuhn 塔精馏水以制备重氧水。以色列建成的重氧水工厂,其预浓段由 10 个高 9.5m、直径 100mm 的 Dixon 环填料塔组成,每天可以生产 800ml 含 1.6% H_2^{18}O 和 0.12% H_2^{17}O 的水,然后进入主级联(由两个抽提柱和三个浓缩柱组成),最后得到 99.8% 的 H_2^{18}O 产品。

表 8.9 摩根城工厂的塔参数

级号	并联塔数	直径 (cm)	塔板数	塔容量 (M ³)	蒸发量 (kg·hr ⁻¹)	压力 (mmHg)		塔底氘浓度 (atom%)
						塔顶	塔底	
1 A	5	458	80	2000	(80000)	67	238	—
1 B	5	366	90	1440	80000	238	536	0.117
2 A	1	320	72	175	(9600)	129	340	—
2 B	1	244	83	118	9600	340	645	1.40
3	1	101	72	17.3	1380	124	343	3.8
4	1	46	72 ⁽¹⁾	3.6	330	127	440	10.0
5	1	25	72 ⁽¹⁾	—	86	127	340	11.5
6	1	25	72 ⁽¹⁾	—	84	124	328	21.2
7	1	25	72 ⁽¹⁾	4.4	90	124	333	56.4
8	1	25	72 ⁽¹⁾	—	90	127	308	89
共计	18	—	757	3760	91660	—	—	—

1) 填料塔的理论板数。

精馏法是分离硼同位素的最简单方法，特别适于大规模生产。一般是在 BF_3 的沸点 (-101.7°C) 附近精馏 BF_3 ，由于 $^{11}\text{BF}_3$ 的蒸气压比 $^{10}\text{BF}_3$ 的蒸气压高，所以 ^{10}B 富集在塔底。东德 Mühlenpfordt 于 1956 年用高 12m，内径 12mm 的德银填料柱精馏 BF_3 ，在全回流情况下，塔底 ^{10}B 浓度达 96%，在有出料情况下，每年生产含 ^{10}B 82% 的 BF_3 4.5kg。

除了精馏 BF_3 以外，精馏 BCl_3 也是分离硼同位素的方法，与 BF_3 一样， ^{10}B 浓集在柱底。

为了分离碳同位素，可以精馏 CH_4 、 CCl_4 、 CO 等，其中以 CO 低温精馏的分离系数最大 ($\alpha = 1.011$)。在 CO 的精馏时 ^{13}C 和 ^{18}O 同时富集。1949 年英国在哈威尔建成一套 CO 精馏装置，每天生产 0.4g 66% 的 ^{13}C 和 0.045g 5.6% 的 ^{18}O 。精馏时柱顶压力为 350mmHg，相当于 75.4K 的沸点。产品间歇取出，与 H_2 一起在催化剂上还原成 $^{13}\text{CH}_4$ 和 H_2^{18}O 。把 ^{13}C 和 ^{18}O 分开， $^{13}\text{CH}_4$ 再用正常氧燃烧成 $^{13}\text{CO}_2$ ，经 KOH 吸收，最后转为 BaCO_3 的产品。

六十年代发展了 NO 的低温精馏法，可以同时富集 ^{18}O 、 ^{17}O

和 ^{15}N 。对于 ^{18}O $\alpha = 1.039$ ；对于 ^{15}N ， $\alpha = 1.032$ ，这是一个有效的方法。1963 年美国洛斯阿拉莫斯实验室建立了一套精馏 NO 的大型装置以生产上述同位素。生产能力达每天 $0.65\text{--}0.70\text{g}^{15}\text{N}$ 。

8.4.3 化学交换法

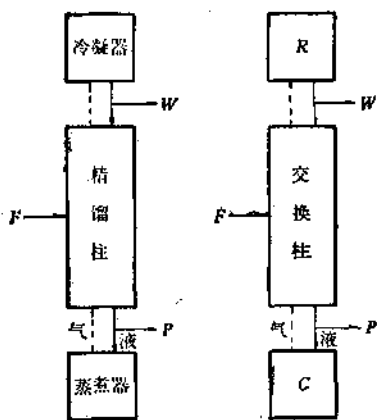
化学交换法是分离同位素的一种特殊方法，是利用同位素在不同的化学组分间的分配不同而达到分离目的，是轻同位素分离的最主要方法。

早在 1933 年 Urey 就从理论上论证了用此法分离同位素的可能性并计算了若干同位素交换反应的平衡常数。1937 年他在实验室中首次用交换法分离富集了 ^{15}N ，以后在实验室中用此法又分离了 ^{18}O 、 ^{13}C 和 ^{34}S 。随后也找到了分离 ^6Li 、 ^{10}B 的化学交换方法。四十年代以来，为了工业规模生产重水建成了氢-水交换法的重水厂。六十年代以来 $\text{H}_2\text{S}\text{--H}_2\text{O}$ 双温交换法成为世界上大规模生产重水的方法。

化学交换法与精馏法都是利用热力学同位素效应分离同位素的。在分离操作上也有很大类似之处，图 8.12 是精馏柱与交换柱的对比。

以 ^{15}N 的分离为例，若精馏液氨以分离 ^{15}N ，在 -33°C 时， $\alpha = P^{14}\text{NH}_3/P^{15}\text{NH}_3 = 1.0025$ ，操作时液氨在柱底蒸发器内气化进入精馏柱与上面流下的液氨进行气-液交换，在柱顶气氨被冷凝为液氨后流回柱内。平衡后由柱底得到富集的 ^{15}N 的产品。

用化学交换法分离 ^{15}N ，利用交换反应



C——化学反应器或电解槽；
R——回流转换器

图 8.12 精馏柱与交换柱对比



在 25℃ 时交换反应的 $K = \alpha = 1.034$ 。操作时以 NH_4NO_3 水溶液为进料,流经交换柱在柱底化学反应器中与 NaOH 作用转化为氨气,再反回交换柱,与上面流下的 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 进行多级交换。交换柱顶逸出的氨气在回流转换器内被硝酸吸收又转化为 NH_4NO_3 水溶液回流到柱内,平衡后在柱底取得富集了 ^{15}N 的产品。

对比可见,两种方法的区别在于:精馏柱中进行气液交换,柱底和柱顶是气液相转化器;交换柱中进行不同化学组分间的同位素交换,柱底和柱顶是化学转化器。就 ^{15}N 的分离效率讲,化学交换要比精馏法高得多。

在选择化学交换法分离同位素要考虑以下几个条件:

(1) 分离系数要比较大。这问题已在前文讨论过。

(2) 进行交换的两种化学组分必须是化学稳定的,并且彼此不发生不可逆的化学反应,而且要易于分离。为了进行多次逆流交换操作方便,以气-液体体系为最方便。例如,理论计算 $\text{HF}-\text{RbH}$ 体系间氘的分离系数可以达到 7,然而实际上这种交换反应是难以进行的。

(3) 同位素交换反应速度要大,否则交换柱的板效率就低。例如用 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 间交换富集 ^{18}O ,虽然 $\alpha = 1.047$,但由于交换速度很慢,在实际应用时效率太低。 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 交换分离氘在 80℃ 时 $\alpha = 2.8$,但在没有催化剂作用时不发生交换。在设计了带有催化床的复杂交换柱后,此反应才应用于重水生产上。

(4) 要有合适而廉价的化学转化方法,把一种化学组分转化成另一种化学组分进行回流。否则就不能实现多级交换过程。

表 8.10 列出了一些分离同位素常用的同位素交换反应。

下面就不同的回流方法分别讨论几种分离的例子:

(1) 化学法

这是 Urey 等最早用的方法。除了上述 $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$ 体系外,还有利用交换反应



表 8.10 常用的分离同位素的交换反应

被分离同位素	交 换 反 应	$t(^{\circ}\text{C})$	α_0
^2D	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{HD}_{(g)} \rightleftharpoons \text{HDO}_{(g)} + \text{H}_2\text{D}_{(g)}$	80	2.83
	$\text{HD}_{(g)} + \text{NH}_3_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{D}_{(g)} + \text{NH}_2\text{D}_{(l)}$	0	4.56
	$\text{HDS}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{HDO}_{(l)}$	30	2.31
^6Li	$^7\text{LiH}_g + ^6\text{LiCl} \rightleftharpoons ^6\text{LiH}_g + ^7\text{LiCl}$	25	1.025
	$^7\text{LiH}_g + ^6\text{LiBr} \rightleftharpoons ^6\text{LiH}_g + ^7\text{LiBr}$	25	1.05
	$^{10}\text{BF}_3(g) + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \rightleftharpoons ^{11}\text{BF}_3(g) + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{10}\text{BF}_3(l)$	25	1.032
^{10}B	$^{10}\text{BF}_3(g) + \text{Et}_2\text{O}^{11}\text{BF}_3(l) \rightleftharpoons ^{11}\text{BF}_3(g) + \text{Et}_2\text{O}^{10}\text{BF}_3(l)$	20	1.031
	$^{10}\text{BF}_3(g) + \text{Me}_2\text{O}^{11}\text{BF}_3(l) \rightleftharpoons ^{11}\text{BF}_3(g) + \text{Me}_2\text{O}^{10}\text{BF}_3(l)$	20	1.027
	$\text{H}^{12}\text{CN}_{(g)} + ^{13}\text{CN}_{(aq)}^- \rightleftharpoons \text{H}^{13}\text{CN}_{(g)} + ^{12}\text{CN}_{(aq)}^-$	25	1.030
^{13}C	$^{13}\text{CO}_{2(g)} + \text{H}^{12}\text{CO}_3^-(aq) \rightleftharpoons ^{12}\text{CO}_{2(g)} + \text{H}^{13}\text{CO}_3^-(aq)$	25	1.014
	$^{12}\text{CO}_{2(g)} + ^{13}\text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons ^{13}\text{CO}_{2(g)} + ^{12}\text{CO}_{(g)}$	727	1.012
	$^{13}\text{NH}_3(g) + ^{14}\text{NH}_4^+(aq) \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_3(g) + ^{13}\text{NH}_4^+(aq)$	25	1.035
^{15}N	$^{15}\text{NO}_{(g)} + \text{H}^{14}\text{NO}_{(l)} \rightleftharpoons ^{14}\text{NO}_{(g)} + \text{H}^{15}\text{NO}_{(l)}$	25	1.06
	$^{15}\text{NO}_{2(g)} + ^{14}\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons ^{14}\text{NO}_{2(g)} + ^{15}\text{NO}_{2(g)}$	400	1.0037
^{18}O	$\text{C}^{16}\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2^{16}\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(g)} + \text{H}_2^{18}\text{O}_{(l)}$	25	1.046
	$\text{S}^{16}\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2^{16}\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(g)} + \text{H}_2^{18}\text{O}_{(l)}$	25	1.014
^{34}S	$^{34}\text{SO}_{2(g)} + \text{H}^{32}\text{SO}_3^-(aq) \rightleftharpoons ^{32}\text{SO}_{2(g)} + \text{H}^{34}\text{SO}_3^-(aq)$	25	1.019
^{36}S	$^{36}\text{SO}_{2(g)} + \text{H}^{32}\text{SO}_3^-(aq) \rightleftharpoons ^{32}\text{SO}_{2(g)} + \text{H}^{36}\text{SO}_3^-(aq)$	25	1.043
^{37}Cl	$\text{H}^{37}\text{Cl}_{(g)} + ^{37}\text{ClO}_4^-(aq) \rightleftharpoons \text{H}^{37}\text{Cl}_{(g)} + ^{37}\text{ClO}_4^-(aq)$	25	1.080
	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_{(g)} + ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_{(aq)} \rightleftharpoons ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_{(g)} + ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_{(aq)}$	18	1.005

来富集 ^{13}C , 25°C 时 $\alpha = 1.030$ 。以 NaCN 溶液作为进料, 与 H_2SO_4 反应生成 HCN 进入交换柱。在柱顶用 NaOH 吸收转化成 NaCN 溶液回流到交换柱与 HCN 逆流交换。产品由柱顶得到。此法曾用作商业规模生产 60% 的 ^{13}C 。此法最大的缺点是氰化物有剧毒。现在此法已被 CO 精馏法取代。

硫同位素的分离是在 $\text{SO}_2\text{-HSO}_3^-$ 体系中进行的。在柱顶以 Na_2SO_4 溶液为进料, 流到柱底与 H_2SO_4 反应转化为 SO_2 , 返回柱中进行逆流交换。曾经在一个三级的实验室装置中用此法生产了 55g Na_2SO_3 , ^{34}S 的浓度达到 25%。

曾经用 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 体系分离氧同位素, 由于交换反应速度慢, 在一个高 6.7m 的交换柱中仅使 ^{18}O 富集了 2.6 倍。其它一些交换体系也大都因交换速度缓慢而无实用价值。

1955 年, Spindel 和 Taylor 应用交换反应



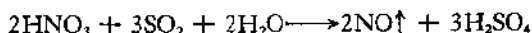
分离 ^{15}N 得到很好的结果。

在 25°C 时, 该反应分离系数的理论值为 $\alpha_0 = 1.093$ 。实际上, 气相中除 NO 外还会有 NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 等, 液相中也会溶解有各种氮的氧化物。所以同时还有不少副反应同时进行, 该体系的分离系数与气液相的化学组成有关。实验测得, HNO_3 浓度为 $10M$ 时, 在常温下, $\alpha = 1.049$ 。 HNO_3 浓度增大后 α 值迅速下降。这主要是由于 NO_2 的浓度增大, 而这时副反应



增强, 而其 $\alpha = 0.996$, 影响了体系的分离系数。

Spindel 和 Taylor 采用两级玻璃柱级联, 第一级高 5.2m, 内径 25mm; 第二级高 5.5m, 内径 9mm, 柱内填充不锈钢丝三角螺旋填料。在柱顶用 $10m$ HNO_3 进料, 速度为 $15\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。柱底回流是在一个 1.3m 高的回流柱内进行的, 利用反应



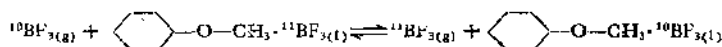
该装置 14 天达到平衡, 自第二级柱底得到 99.8% 以上的 ^{15}N 产品, 平均日产量为 $0.48\text{g } ^{15}\text{N}$ 。

由于此法交换反应速度快, 分离系数高, 操作简单, 故普遍为世界各国所采用, 作为生产 ^{15}N 的主要方法。最大的装置生产能力达到每年 4.5kg。但在六十年代以后, 此法有可能为新发展的 NO 精馏法所取代。

(2) 热分解法

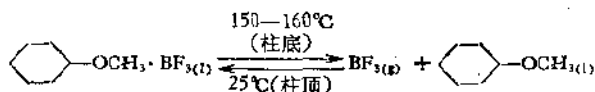
这种回流方法主要用于硼同位素分离。利用 BF_3 络合物受热分解来完成相转换。

以 $\text{BF}_3-\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ 交换法为例, 该交换反应



在 25°C 时, $\alpha = 1.032$ 。

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_3 \cdot \text{BF}_3$ 液体流经交换柱后进入柱底的热分解器, 加热到 150—160°C, 这时配合物分解, BF_3 蒸出返回柱中与柱中流下的络合物进行逆流交换。柱顶逸出的 BF_3 进入吸收器与 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_3$ (由柱底输送上来) 配合成 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_3 \cdot \text{BF}_3$, 回流入交换柱。交换塔两端的回流反应为

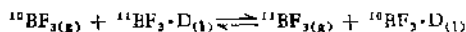


这种化学交换法的设备和操作与精馏很相似, 因此又叫交换精馏法, 但其实质仍是化学交换法。

苏联用 BF_3 — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_3 \cdot \text{BF}_3$ 交换法分离 ^{10}B 的工厂由九个交换塔串联组成, 总分离度为 14.2, 产品浓度为 97% ^{10}B 。

BF_3 能与许多含氧、硫、氮的化合物生成液体配合物。表 8.11 给出了若干同类交换反应的分离系数值。

表 8.11 硼同位素交换反应的 K 值



电子给与体 D	K		电子给与体 D	K	
	30°C	0°C		30°C	0°C
Me_2O	1.026	1.033	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OEt}$	1.042 (25°C)	
Et_2O	1.031	1.037	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OBu}$	1.026 (25°C)	
HCOOEt	1.029 (20°C)		Me_2S	1.037	1.046
MeCOOEt	1.033 (28°C)		Et_2S	1.037	1.043
EtCOOEt	1.019 (45°C)		Bu_2S	1.032	1.040
$(\text{CH}_3)_4\text{O}$	1.026	1.031	Me_2Se	1.032	1.039
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1.024	1.040	Et_3N	1.032	1.028
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe}$	1.030	1.039			

美国生产 ^{10}B 是用 BF_3 的乙醚配合物进行交换精馏。1953 年

建立的大型工厂年产 500kg 含 90—95% ^{10}B 的元素硼。

用交换精馏法分离其它同位素也有不少研究。例如,吡啶与 HCl 的配合物在正常沸点时 $\alpha = 1.113$ 。蒸馏碳酸氢铵水溶液时,氮同位素的分离系数为 1.015—1.020, ^{13}C 也发生富集。在 62°C 蒸馏二乙胺和 CO_2 的化合物时, ^{15}N 和 ^{13}C 在液相中富集, ^{18}O 富集于气相, $\alpha_{\text{N}} = 1.009$; $\alpha_{\text{C}} = 1.002$; $\alpha_{\text{O}} = 1.007$ 。此外,各种无机酸和水的恒沸混合物进行交换蒸馏富集氘的研究,也取得了一定的结果。

(3) 双温交换法

此法只在分离氢同位素时应用,它要求 α 随温度增加而显著减小。如图 8.13 的流程中,设在冷塔中氘自 B 向 A 中富集(B 为

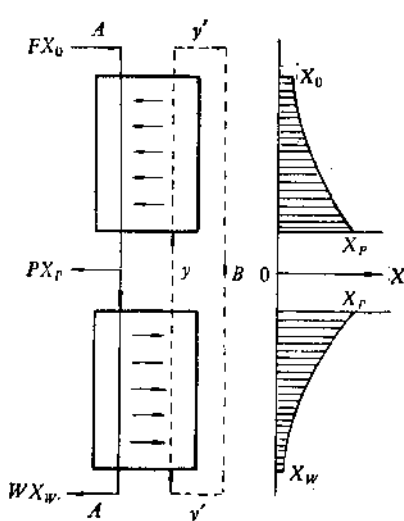


图 3.13 双温交换流程示意图

气相, A 为液相), 贫乏了氘的 B 转入热塔后, 由于温度升高而 α 减小, 在热塔中氘又从 A 转入 B 内。这样利用低温塔进行富集同位素, 而高温塔则实际相当化学相的转化作用。理论上讲, 在热塔中要实现完全的相转化, α 应该等于 1 ($T = \infty$), 并且应有无限多块塔板, 显然这是无法作到的, 所以双温法的相转化程度要比简单的化学法低。但是化学法要

消耗大量化学试剂, 这在大规模生产时是极不经济的。双温法则不消耗化学试剂, 而且利用换热器还可以把热耗降到很低。目前大规模的重水工厂大都放弃单温法改用双温流程。

关于双温法生产重水的实例将在 8.6 中介绍。

以上介绍的主要是气-液相间的化学交换反应。但对于锂, 因

为常温下没有气态化合物，所以利用液体锂汞齐和 LiCl 的乙醇溶液进行化学交换。在一个高 18m，内径 4mm 的柱内充满 0.6M 的 LiCl 乙醇溶液，由柱顶散入 0.6M 的锂汞齐，柱底的锂汞齐与 HCl 的乙醇溶液反应生成 LiCl ，完成化学转化。用 10l 汞齐操作后，柱底 ^6Li 浓度由 7.95% 增大到 16.3%。估计分离系数约为 1.025。

8.5 重元素同位素的分离方法^[1,5,6,7]

8.5.1 扩散法

1. 孔膜扩散(气体扩散)法

这是根据同位素分子通过小孔的扩散速度不同来分离同位素。1920 年，Aston 首先用多孔瓷管扩散分离 Ne 同位素。以后，Hertz 用 24—50 级的级联把 ^{20}Ne — ^{22}Ne 和 H_2 — D_2 完全分开。1936 年 Wooldridge 等用 34 级的级联把 $^{13}\text{CH}_4$ 从天然丰度 1.1% 浓缩到 16%。1943 年，为了浓缩 ^{235}U ，美国建立了三座 UF_6 气体扩散工厂，每个厂都是由数千级组成的级联。现在，扩散法仍然是浓缩 ^{235}U 的主要方法之一。

如图 8.14，一个理想分离隔膜上的小孔相当于细长的毛细管。管径为 d 。当压力很低时，气体的平均自由程 $\lambda \gg d$ 。这时气体通过小孔为分子流动，即气体分子与孔壁的碰撞占优势作用。此时，通过小孔的气体流速为 N

$$N = \frac{a(P_F - P_B)}{\sqrt{M}} \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (8.72)$$

式中 a 为孔膜的特性常数，与温度

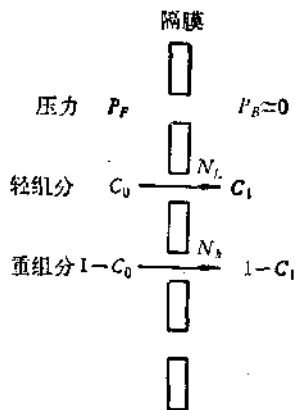


图 8.14 理想分离隔膜

有关； M 为分子的质量； P_F 和 P_B 为孔膜两边的压强，当 $P_B \rightarrow 0$ 时，

气体的反向扩散可以忽略, 如图 8.14 轻 (l) 和重 (h) 两组分气体混合物通过孔膜扩散时

$$N_l = \frac{aP_{Fl}}{\sqrt{M_l}} = \frac{aP_F C_0}{\sqrt{M_l}} \quad (8.73)$$

$$N_h = \frac{aP_{Fh}}{\sqrt{M_h}} = \frac{aP_F(1 - C_0)}{\sqrt{M_h}} \quad (8.74)$$

C_0 为轻组分浓度 (mole 分数), $1 - C_0$ 为重组分浓度 (mole 分数), 由图可知扩散过孔膜的气体轻重组分的浓度

$$C_l = \frac{N_l}{N_l + N_h}, \quad 1 - C_l = \frac{N_h}{N_l + N_h} \quad (8.75)$$

最后有

$$\frac{C_l}{1 - C_l} = \frac{N_l}{N_h} = \frac{C_0}{1 - C_0} \sqrt{\frac{M_h}{M_l}} \quad (8.76)$$

或
$$\left(\frac{C_l}{1 - C_l} \right) / \left(\frac{C_0}{1 - C_0} \right) = \sqrt{\frac{M_h}{M_l}} = \alpha_0 \quad (8.77)$$

α_0 为隔膜的理想分离系数, 表示在理想条件 ($\lambda \gg d$, $P_R \approx 0$) 下, 气体混合物通过孔膜的最大分离, 对重元素的同位素来说, 有 $(M_h - M_l)/M_l = \Delta M/M_l \ll 1$, 所以

$$\alpha_0 = \left(\frac{M_h}{M_l} \right)^{1/2} = \left(1 + \frac{\Delta M}{M_l} \right)^{1/2} \approx 1 + \frac{\Delta M}{2\bar{M}} \quad (8.78)$$

或

$$\alpha_0 - 1 = \epsilon \approx \frac{\Delta M}{2\bar{M}} \quad (8.79)$$

式中 $\bar{M} = (M_h + M_l)/2$.

在实际分离同位素时, 由于通过小孔的还有不起分离作用的粘滞流动, 同时 P_R 并不趋于零而有反向扩散作用, 所以实际分离系数总是小于理想值的.

分离 ^{235}U 用的扩散隔膜应满足下列要求: (1) 孔径均匀, $d = 0.01 - 0.03 \mu$; (2) 可透性大 (单位面积上的孔密度大), 且有足够强度; (3) 抗 UF_6 腐蚀. 常用的有金属腐蚀隔膜, 金属粉烧结隔膜和聚四氟乙烯复合隔膜.

铀同位素扩散分离的 $\alpha_0 = 1.0043$ 。需组成多级级联才能达到有效分离。具体例子见 8.3.4。

2. 质量扩散法

这是根据质量不同的气体分子在第三种气体中扩散速度不同来分离同位素。1934年 Hertz 首先用12个汞扩散泵串成级联,把 ^{22}Ne 富集了10倍。以后又发展成为质量扩散柱和扫引扩散柱,能在一个装置内得到多级的分离效果,但结构很复杂。质量扩散工厂的能耗比孔膜扩散厂更高,所以主要在小规模的实验室分离中应用。

在理想条件下,质量扩散级的分离系数与分离剂的分子量 M_s 和轻、重同位素组分的分子量 M_1 和 M_h 间有如下关系:

$$\alpha - 1 = \frac{M_h - M_1}{M_h + M_1} \times \frac{M_s}{M_s + \bar{M}} \quad (8.80)$$

例用用水蒸气作分离剂分离 $^{12}\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{CH}_4$ 时, $\alpha - 1 = 0.0158$ 。用 C_2F_6 ($M_s = 388$) 作分离剂分离 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 时, $\alpha - 1 = 0.00221$, 即富集系数约比孔膜扩散小一半,因此分离级数要增大一倍左右。

3. 喷咀扩散法

1958年 Becker 和 Bier 等提出一种根据压力扩散原理分离同位素的方法,即喷咀扩散法。当一束气体混合物喷射流自由膨胀时,在气束内外将产生压力梯度和温度梯度,从而使轻、重组分发生分离。由于压力效应超过热扩散效应,轻组分富集在气束外围,因此,若在喷咀对面放一个剥离管,则进入其中的气流将富集重组分,而留在管外的气体富集轻组分。其富集系数与孔膜扩散法有相同的数量级。

8.5.2 热扩散法

在气体(液体)混合物中有温度梯度时,同时也会产生浓度梯度,这现象名叫热扩散。这是1911年 Enskog 从理论上预言的,1917年 Chapmann 等从实验上证明了此现象,但引起的分离作用

是很小的，未能实际用于分离混合物。直到1938年 Clusius 和 Dickel 发明热扩散柱以后，实现了多级过程，并立即用来分离同位素混合物。

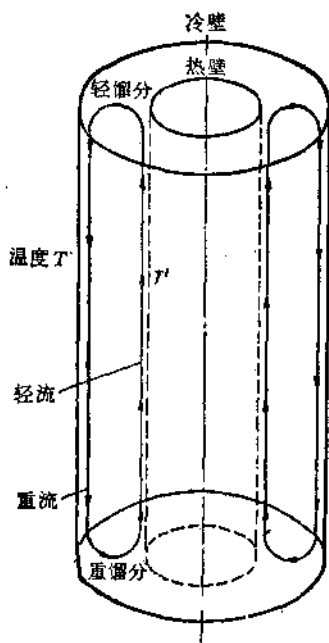


图 8.15 热扩散柱

热扩散柱的原理如图 8.15 所示。该装置是两个垂直的圆管，内管加热（内管常用一根加热的金属丝代替），外管冷却，将待分离的同位素混合物放在两管之间，通过热扩散效应，轻组分在热壁表面富集，重组分在冷壁表面富集；与此同时，由于热对流，内壁附近的气体受热上升，而外壁附近的气体冷却下降，结果富集轻组分的热气流与富集重组分的冷气流发生逆流接触，实现了多级过程。结果轻组分浓集在柱顶，重组分浓集在柱底。

对于同位素混合物，设冷壁表面温度为 T ，在平衡时轻组分浓度为 y ，热壁表面温度为 T' ，平衡时轻组分浓度为 x ，则热扩散的单级分离系数

$$\alpha = \left(\frac{x}{1-x} \right) / \left(\frac{y}{1-y} \right) = \left(\frac{T'}{T} \right)^{\gamma} \quad (8.81)$$

γ 为热扩散常数，对于同位素混合物，高温时 $\gamma > 0$ ；温度降低， γ 减小；当温度降至临界温度下某温度时， γ 可能变为负值。 γ 一般

这是在刚体球弹性碰撞情况下得到的，实际上就要引入非刚体球的校正系数(热扩散比) R_T

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_3 R_T = \frac{105}{118} \cdot \frac{M_h - M_l}{M_h + M_l} R_T \\ &= 0.89 \frac{M_h - M_l}{M_h + M_l} R_T\end{aligned}\quad (8.83)$$

由式 (8.81)

$$\ln \alpha = \gamma \ln \frac{T'}{T} = \alpha - 1 \quad (8.84)$$

$$\alpha = 1 + \gamma \ln \frac{T'}{T} \quad (8.85)$$

在实际操作时，由于热扩散柱中并非全部气体都通过冷热壁间的温差而迁移，所以 $\alpha - 1$ 仅为上述数值的 8/15。

表 8.12 列出了一些同位素混合物的 R_T 值。

表 8.12 同位素混合物的 R_T 值

同位素混合物	温度范围(K)	热扩散比(R_T)
$^{36}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$	620	0.47
$^{36}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$	623—195	0.33
$^{12}\text{CH}_4-^{13}\text{CH}_4$	274	0.49
$^{12}\text{CH}_4-^{13}\text{CH}_4$	728—296	0.30
$^{12}\text{CH}_4-^{13}\text{CH}_4$	573—296	0.27
H_2-D_2	333	0.50
$^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$	357	0.60
$^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$	617—283	0.71
$^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$	623—195	0.65
$^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$	294—90	0.44
$^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$	195—90	0.39
$^{13}\text{NH}_3-^{15}\text{NH}_3$	308	0.11
$^{14}\text{N}_2-^{15}\text{N}_2$	623—195	0.33

由于热扩散柱结构简单，操作方便，是实验室中分离同位素的重要方法之一。热扩散柱一般在常压下操作，但美国大规模用热扩散法分离 $^{235}\text{UF}_6$ — $^{238}\text{UF}_6$ 时，曾在较高压力下操作。在一些设计

中, 热扩散柱的 HETP 仅 15mm, 一个单柱就可以相当 800 级之多。但由于 α 值太小, 经常需要把热扩散柱组成级联。表 8.13 是若干热扩散分离的实验结果。

表 8.13 热扩散柱分离同位素

气 体	产 物 浓 度	柱长 (m)
HCl	99.4% ^{37}Cl , 99.6% ^{35}Cl	36
Kr	99.5% ^{86}Kr , 98.25% ^{84}Kr	27
O ₂	99.5% ^{18}O , 0.5% ^{17}O	82
N ₂	98.95% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, 1.05% $^{15}\text{N}_2$	82
Xe	99.0% ^{136}Xe	48
CH ₄	99.8% $^{13}\text{CH}_4$	24.3
Ne	99.6% ^{21}Ne	25.8
Ar	99.9% ^{36}Ar , 99.6% ^{38}Ar	35.6
H ₂ -HT	20% T	3.5
He	10% ^3He	13.5
O ₂	~50% ^{17}O (由 2% ^{17}O 开始)	18

8.5.3 气体离心法

1919 年 Lindemann 和 Aston 就提出可以借离心力场(强重力场)来分离同位素, 但直到四十年代末才在实验室实现同位素的离心分离。离心法是根据质量不同的气体分子在离心场中的平衡分布不同来分离同位素的。当一种气体在离心机中作圆周运动时, 单位体积内气体的离心力等于 $M\rho\omega^2r$, 这里 M 为气体的分子量; ρ 为密度; ω 为角速度; r 为旋转半径。在离心力作用下, 气体产生径向压力梯度, 压力梯度对单位体积气体的向心力为 dp/dr 。平衡时, 两力相等

$$\frac{dp}{dr} = M\rho\omega^2r = \frac{Mp}{RT}\omega^2r \quad (8.86)$$

在半径 r_1 和 r_2 间积分式 (8.86), 得到

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{M\omega^2(r_2^2 - r_1^2)/2RT} \quad (8.87)$$

对于半径为 r 的空心圆筒型离心机, 在圆筒内壁和轴心处的压力

比值为

$$\frac{p_r}{p_0} = e^{M\omega^2 r^2/2RT} \quad (8.88)$$

式中 ωr 即圆筒壁的线速度。由式(8.88)可知, M 越大 p_r/p_0 越大, 温度增高时 p_r/p_0 减小。

对于气体同位素混合物, 各组分的分压仍然满足式(8.87)。以 x 表轻组分的含量, 在平衡时

$$\text{轻组分:} \quad \frac{p_2 x_2}{p_1 x_1} = e^{M_1 \omega^2 (r_2^2 - r_1^2)/2RT} \quad (8.89)$$

$$\text{重组分:} \quad \frac{p_2(1-x_2)}{p_1(1-x_1)} = e^{M_h \omega^2 (r_2^2 - r_1^2)/2RT} \quad (8.90)$$

式中 x_1 和 x_2 分别为轻组分在半径 r_1 和 r_2 处的 mole 分数。如果由 r_1 和 r_2 处抽样, 则一级分离系数为

$$\alpha = \frac{x_1(1-x_2)}{(1-x_1)x_2} = e^{(M_h - M_1)\omega^2(r_2^2 - r_1^2)/2RT} \quad (8.91)$$

应指出, 离心法的 α 只是绝对质量差的函数, 而不象其它方法那样是相对质量差的函数。因此, 对于分离重元素的同位素十分有利。例如在一个 $r = 6\text{cm}$ 的空心圆筒离心机中分离 $^{235}\text{UF}_6$ - $^{238}\text{UF}_6$ 。时, 在 300K , $\omega = 4190\text{rad s}^{-1}$ 时, $\alpha = e^{0.0380} = 1.0387$, 实验测得 $\alpha = 1.039$, 与计算相符。

由于同位素的 $\alpha - 1 \ll 1$, 所以式(8.91)可简化为

$$\epsilon = \alpha - 1 \simeq \ln \alpha = \frac{(M_h - M_1)\omega^2(r_2^2 - r_1^2)}{2RT} \quad (8.92)$$

由式(8.92)可知, 增大圆筒的线速度 r 是提高 α 的最有效办法, 降低温度亦可使 α 有所增加。

离心分离法可以分为几类:

(1) 蒸发离心法 这是 Mulliken 首先提出的, 也是最先成功地分离同位素的方法。此法是将少量液体同位素放在转筒内壁形成液膜。离心机旋转后自空心管轴抽出气体。这时, 转筒上的液体将逐渐蒸发并向轴心扩散。管轴抽出的气体富集有轻同位素, 而重同位素则在转筒上的残液中富集。这相当于减压蒸发, 残

液浓度和抽气体的平均浓度可用 Rayleigh 公式计算。但 α 为离心法的值，一般比蒸馏法的 α 值大。

(2) 并流离心法 此法又叫“流过”离心法，其特点是待分离气体混合物自一端进入圆筒型离心机，在离心场作用下，轻组分富集在内层，重组分富集在外层，在流出离心机另一端时将两层分开收集。这样一个离心机筒相当于一级恒容分离过程。要得到较大的分离度，必须采用多级级联。

(3) 逆流离心法 此法是使离心机轴心处富集了轻组分的气流再沿筒壁反向流回，从而实现多级离心平衡，增大分离效果。在逆流方法中，Urey 建议从转筒下盖处蒸发 UF_6 ，在上盖处冷凝为液体再沿转筒壁逆着蒸气向下流动。Beams 则利用转轴上装的离心泵使气体循环。Martin 和 Kuhn 则用热对流来实现循环。

在逆流离心机内，轻重组分分别在两端富集，类似于热扩散柱的情况。由于可以在一个离心机内实现多级过程，此法很受重视。

离心法分离系数大，但离心机受材料抗张强度限制不能达到很高的 ωr 值（一般达到约 $300\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ）。但据估计用离心法分离 ^{235}U 要比气体扩散法便宜。

8.5.4 电磁分离法

电磁法分离同位素导源于 J. J. Thomson 的抛物线法。继 1919 年 Aston 发明质谱仪，许多人设计了各种质谱计来鉴别和测定同位素。在三十年代，质谱计被用来制取微克数量级的一些同位素，如 ^6Li 、 ^7Li 、 ^{10}B 、 ^{11}B 、 ^{12}C 、 ^{40}K 等。1940 年 Nier 用质谱计制得几微克的 ^{235}U ，证明了它是铀的可裂变的同位素。第二次世界大战期间，美国在 E. O. Lawrence 领导下，根据质谱计原理，建造了大型电磁质量分离器 (calutron)。1944 年在橡树岭用此种装置首先制得公斤量的 ^{235}U 。1946 年以后，美国建成了气体扩散厂，由于电磁法成本高，不再用来分离 ^{235}U 。近年来，电磁分离法又有很大发展。目前主要用来制取克量的各种元素的高纯同位素，供核物理和化学研究用。

电磁分离器的工作原理如图 8.16。把待分离的元素或其化合

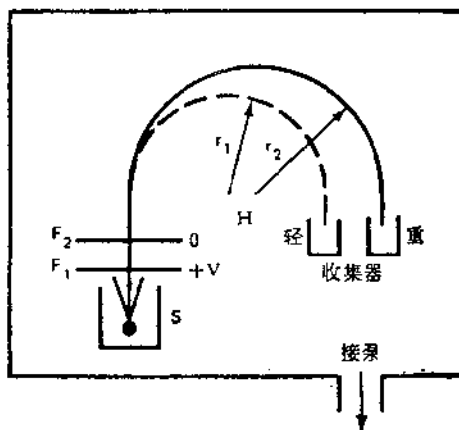


图 8.16 电磁分离器工作原理

物蒸发,送入电离室S内,在那里受电子轰击解离为正离子,并被狭缝F₁和F₂间的电位差V加速形成一束离子流。此时离子的动能与失掉的位能相等

$$\frac{1}{2} m v^2 = 10^7 V Z e \quad (8.93)$$

m 为离子的质量(g), $Z e$ 为离子的电荷, e 为单元电荷, $e = 1.6021 \times 10^{-19} c$ 。因此离子的速度 v

$$v = \left(2 \times 10^7 \times \frac{V Z e}{m} \right)^{1/2} \quad (8.94)$$

离子束通过一个强度为 H 的均匀磁场,其方向与离子运动方向垂直。在磁场中,离子将沿一个半径为 r 的圆形轨道运动

$$r = \frac{m v^2}{0.1 H Z e} = \frac{(Z \times 10^7 m V / Z e)^{1/2}}{H} \quad (8.95)$$

已知, $m = M / N_A$, 而 $e = F / N_A$, M 为同位素的原子量, $F = 96519.4 c$, 为 Faraday 常数。由之得到

$$r = \frac{(2 \times 10^7 M V / Z F)^{1/2}}{H} = \frac{144.5}{H} \left(\frac{M V}{Z} \right)^{1/2} \quad (8.96)$$

不同质量 M_1 和 M_2 的离子, 经过 180° 偏转后达到最大的分离, 这时有

$$2(r_2 - r_1) = \frac{(8 \times 10^7 \times V/ZF)^{1/2}}{H} [(M_2)^{1/2} - (M_1)^{1/2}] \quad (8.97)$$

在分离铀同位素时, $M_1 = 235.044$; $M_2 = 238.051$. 设 $V = 40\text{kV}$, $H = 10000\text{G}$, 由(8.97)可以求得 $2(r_2 - r_1) = 0.55\text{cm}$. 在电磁分离器安放中心距离为 0.55cm 的两个收集器就可以分别收集铀的两种同位素.

要想用电磁分离器分离足够量的同位素就需要有足够强的离子束. 当离子束强度为 1mA 时, 操作 24hr 只能收集到毫克量的同位素. 要在不太长的时间内获得以克计的产物, 离子束的强度要到几十安. 这样强的离子流的产生和聚焦都有很大的困难, 因为带同性电的离子彼此排斥会散射开来.

离子源的进料最好用纯元素, 但有些元素蒸气压太低 ($<10^{-3}\text{mmHg}$), 只好用化合物进料, 但这时将降低收率.

离子收集器的原理虽然简单, 但实际上很难制得. 因为一方面离子束的轰击能量高达几千瓦, 必须使收集器充分冷却, 但另一方面安装空间又非常小. 例如在半径为 120cm 的 calutron 中, 两个收集器缝隙间距对于 ^{235}U - ^{238}U 为 15mm , 对于 ^{239}Pu - ^{240}Pu 仅 5mm . 此外由于离子的反弹、再蒸发和溅射等现象, 使进入收集器的离子又跑出来, 所以收集效率一般仅为 50% 左右.

从理论上讲, 电磁分离为个别的分离法, 其分离效率应为 ∞ , 但实际上并不如此. 电磁分离器的分离效果常用加浓因数 γ 来表示

$$\gamma = \left(\frac{x_f}{1 - x_f} \right) / \left(\frac{x_0}{1 - x_0} \right) \quad (8.98)$$

这里 x_0 和 x_f 分别为进料的同位素浓度和收集的同位素浓度. 在一些高分辨率的电磁分离器中, 分离铀或钚同位素时, γ 值为几百到 1 千, 最好的可以达到 14000 . 但当 $\Delta m/m = 1\%$ 时, γ 值很少

超过 20.

电磁分离法虽然是物理方法,但化学操作也极重要.制备离子源材料是重要的化学操作,由收集器中取出沉积的同位素也是重要的化学问题,取出后还应把它们转为易于贮存的化学形式.在处理高纯同位素还需注意到,少量的试剂中的杂质就可能稀释了提纯的同位素.在分离挥发性强的元素或气体元素的同位素时,收集器又应是一个化学反应器,例如用 Cd、Ag、Na 衬在收集器中作靶材料可以收集 Cl 和 Br 的同位素.用 Au 或 Ag 作靶来收集 Hg 同位素(生成合金).对于惰性气体,则需在收集器表面上不断蒸发金属层,把吸附的惰性气体盖起来.

电磁分离器的效率是指收集到的同位素的总量与消耗掉原料量之比.在大型分离器中分离铀时效率仅为 10—15%,分离其它元素时效率更低.

8.6 其他分离方法^[5-7]

8.6.1 电泳

1944 年, Klemm 电解熔融的碘化银,由于离子淌度不同,富集了银的同位素. 1947 年 Brewer 等则在水溶液的电解中分离了钾同位素.

Brewer 等人分离钾同位素的电泳装置如图 8.17 所示.在铂电极之间电解 1.67% 的 KCl 溶液.在阴极附近生成的碱被不断加入的 HCl 所中和,而在阳极附近生成的酸则被不断加入的 KOH 所中和.利用虹吸把过剩的电解液由阳极室排出而保持电解液水平恒定.电解的结果是阴极出氢,阳极出氧,而槽中 KCl 的量和浓度不变.

为了消除由于扩散和温差而引起的离子扰乱,可在连接管中填充砂子或玻璃棉,右边活塞用来调节水平.

在电解时,当 ^{40}K 和 ^{41}K 淌度不同时,通过电解槽截面迁移快的同位素离子移动得较多,因而富集在阴极室内.阴极室体积为

11cm³, 电流为 0.5A. 经过 450hr 电解后 ³⁹K/⁴⁰K 值由天然丰度比 14.20 增大到 24. 求得分离系数为 $\alpha = 1.0022$, 而每厘米长的填充物相当约 100 块理论板.

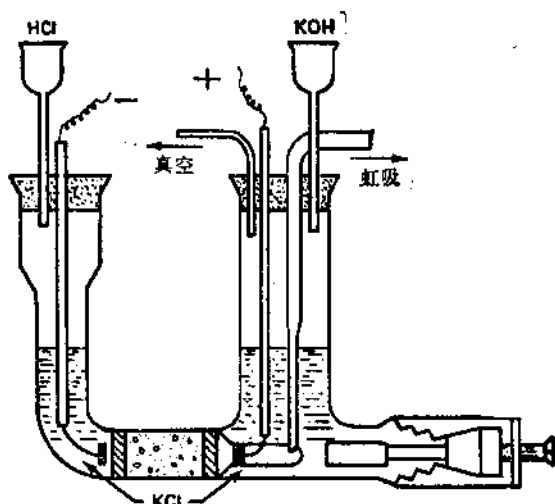


图 8.17 分离钾同位素的电泳装置

用同法电解 NaCl 时,曾在阳极室中把氯同位素 ³⁵Cl 由 75.8% 富集到 80.7%.

电解水溶液时,由于离子水化作用,同位素离子的淌度的相对差别极小,仅 $\sim 10^{-3}$ 数量级,因此分离系数极小. 若用熔盐电解,没有水化问题,这时淌度的相对差别就较大. 分离系数与“质量效应” μ 有关.

$$\alpha = 1 + \mu(\Delta m/m) \quad (8.99)$$

$$\mu = -0.5 \frac{2.1M^-}{2.1M^- + M^+} \quad (8.100)$$

式中 M^- 和 M^+ 为阴离子和阳离子的质量, $\Delta m/m$ 为同位素离子质量的相对差. 一些化合物的质量效应值见表 8.14,

表 8.14 熔盐中的质量效应

元素	盐	质量效应(μ)	元素	盐	质量效应(μ)
Li	LiCl	0.14	Ag	AgCl	0.064
	LiBr	0.15	Cd	CdCl ₂	0.067
	LiNO ₃	0.05	Tl	TlCl	0.040
K	KNO ₃	0.037	Pb	PbCl ₂	0.024
Cu	CuCl	0.080	Cl	ZnCl ₂	0.043
Zn	ZnCl ₂	0.078	—	TlCl	0.086
	ZnBr ₂	0.11	—	PbCl ₂	0.052
			Br	PbBr ₂	0.044

Klemm用熔融盐电解分离了一系列同位素,所用仪器如图8.18所示。以分离Li同位素为例,操作物质为LiCl,仪器由石英玻璃制成。大U形管用石英砂填充,阳极小U形管用PbCl₂填充,其它部分都装上LiCl,两个电极都是石墨棒,通电后Cl₂在阳极析出,Li在阴极析出,通以Cl₂使之转化为LiCl。由于⁶Li的离子淌度比⁷Li大,所以⁶Li富集在阴极室,而⁷Li富集在大U形管右边顶部。

Klemm用此法把⁶Li富集到90%,⁷Li富集到99.974%。

用熔盐电泳法还分离了钠、镁、钾、铜、铷、铯、氯、溴、锌、铋等同位素。

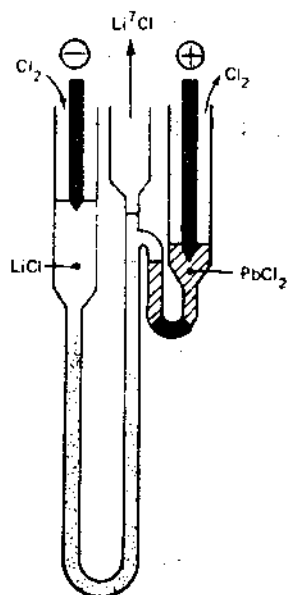


图 8.18 熔融盐电解分离锂

8.6.2 分子蒸馏

分子蒸馏与普通蒸馏不同,它是在高真空中($\sim 10^{-3}$ mmHg)进行的。这时分子的自由程很长,分子由热表面离开后,立刻就跑到放在近处的冷壁上凝聚,在这直线路程上分子彼此不发生碰撞,

过程是不可逆的。

分子蒸馏的分离系数 α

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8.101)$$

式中 M_1, M_2 和 P_1, P_2 分别为两种同位素分子的质量和蒸气压。对于较重的同位素来说, $P_1 \simeq P_2$, 这时

$$\alpha = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8.102)$$

Tranger 等在 1952—1954 年曾用分子蒸馏法分离锂。测得 462—550°C 间的 $\alpha = 1.08$, 与理论值 $(7/6)^{1/2}$ 是符合的, 已知 $P_{\text{Li}}/P_{\text{Li}} = 1.002 \pm 0.004$ (蒸气压在 0.28—82 mmHg 之间)。他们用个六级装置分离 ^6Li 和 ^7Li , 在 535—627°C 操作, 测得每级的分离系数为 1.052—1.064。

8.6.3 吸收、吸附和气体色谱

不同的同位素分子的吸收和吸附性质也不同, 这也是热力学同位素效应, 利用这点可以来分离同位素。

Augood 曾报道用液氮或液氖吸收 HD 和 H_2 混合物时, 分离系数各为 1.2 和 3。分离系数等于 Henry 常数。用液氖吸收法分离氖的成本可与液氢精馏相比。

氢氖混合物的吸附分离工作研究也很多。在 77 K, 1 atm 下, 活性碳的吸附分离系数为 1.2; 75—90 K, 750 mmHg 下, 硅胶吸附的分离系数为 1.3—1.47; 分子筛为 1.77—2.54; 金属钯在 80 K 时, $\alpha \simeq 3.5$ 。

袁权和章元琦在常压下测定 H_2 和 D_2 的吸附分离系数值是:

吸 附 剂	液 O_2 温度	液 N_2 温度
4A 分子筛	1.40	1.30
5A 分子筛	1.60	—
硅胶	2.40	3.49
活性碳	—	1.25

最近,发现金属间化合物如 CaNi_5 、 LaNi_5 等在常温下能吸收大量的氢. 其吸收氢氘混合物时分离系数值很大,是一种有前途的方法.

利用吸附法来分离同位素的问题在于使过程多级化,自从六十年代发展了气体色谱法以来,这问题开始得到解决.

色谱中的分离过程实际上就是多次吸附、解吸过程. Glueckauf 用钯黑 (20g) 石棉 (6g) 填充了一条长 44cm, 内径 8mm 的色谱柱, 用来分离 H_2 - D_2 混合物. 先在柱内充以 He 气, 然后通入 H_2 - D_2 混合物 (60% H_2 , 40% D_2), 最后用纯 H_2 冲洗, 在室温下的冲洗曲线如图 8.19. 在前缘得到的 D_2 纯度达到 99.5%. 后来又

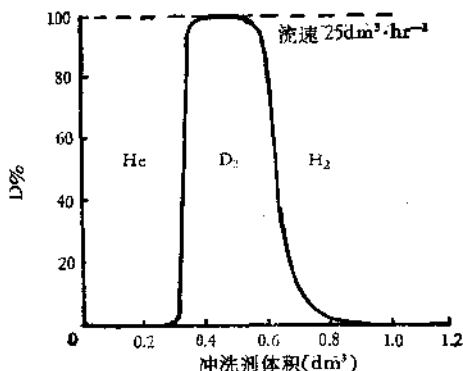


图 8.19 氘的色谱分离

用 460g 钯黑填充一条更大的柱, 用来分离 14808ml 40.69% 的氘样, 结果得到 5788 ml 97.49% D_2 ; 2518ml 12.11% D_2 和 6457 ml 1.57% D_2 .

用液氮温度下的分子筛不仅可以把 D_2 、 HD 和 H_2 彼此分离, 还可以分离各种正、仲组分.

用液氮温度下的活性碳分离 ^{20}Ne - ^{22}Ne , 测得分离系数为 1.0020.

8.6.4 离子交换

1938 年 Urey 和 Taylor 利用泡沸石分离 Li 、 Na 和 K 的同位

素。用一条 30m 长的柱,加入 1—3% 的 LiCl 溶液,然后用 0.5—3% 的 NaCl 溶液以 $2-3\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度冲洗,结果冲出的头部 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 增大到 12—14,而尾部由天然浓度比 11.7 下降到 8.8,求得 $\alpha = 1.022$ 。

Glueckauf 等用乙酸锂溶液冲洗阳离子交换树脂,结果流出的第一滴溶液中完全不含有 ^6Li ,以后 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 比渐渐由 0.005 增大到 0.075。

Spedding 用长 1.5m, 直径 10cm 的交换柱,柱中填充 Dowex X-12 阳离子交换树脂。用 NH_4OH 冲洗过交换柱后,把 ^{15}N 由天然浓度富集到 80%,得到分离系数 $\alpha = 1.0257$ 。

最引人注意的是用离子交换法分离铀同位素。应用 Cu^{2+} 型的 Dowex 50 交换树脂,用 0.005M EDTA 二氨镁溶液冲洗,交换反应是



用一个 90cm 的床,把铀同位素富集了 4—5%, α 约为 1.0008, ^{235}U 富集在前缘。

8.6.5 分级结晶和分级沉淀

Riesenfeld 和张青莲在 1936 年就研究过水在结晶时氘的分离情况,以后又有较多的人进行过研究。Kuhn 等指出在结冰时氘的分离系数为 1.017, ^{18}O 的分离系数为 1.00048。

对于锂同位素,有人用分级结晶法来分离,但分离系数不大,结果如下:

盐	温 度	α
LiCl	150—95°C	1.006 ± 0.002
	80—20°C	1.013 ± 0.002
	0—70°C	1.018 ± 0.002
LiBr	130—100°C	1.007 ± 0.002
	30—0°C	1.015 ± 0.002

用分级沉淀法分离锂的研究比较多。1954 年 Wagner 用

Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混合液加到 LiCl 浓溶液中将 Li_2CO_3 沉淀, Li_2CO_3 再转为 LiCl 重复上面操作, 经过 17 级沉淀后用质谱分析求得单级分离系数, $\alpha = 1.0069$, ^6Li 富集在沉淀中。

1959 年 Peters 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 加入到草酸铝锂溶液中使 Li_2CO_3 沉淀, 重复 5—6 次后, 最后沉淀中 ^6Li 含量可达 12.95% (天然丰度 7.52%)。估算分离系数高达 2.14, 这是很有价值的方法。

8.6.6 动力学同位素效应

最早用于重水生产的电解法就是利用动力学同位素效应分离同位素。

Bernstein 利用 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 热分解为 $\text{Ni}(\text{CO})_3$ 和 CO 的反应来分离 ^{13}C 。将 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 通过加热到 70—120℃ 的装玻璃毛的管子, 压力为 10—100 mmHg, 用干冰阱将 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 与 CO 分开。用质谱分析得到 $\epsilon_0 = 0.038$ 。在转化率 99.5% 时, 总分离度为 1.16—1.20。他据此设计了一个多级逆流的流程。

利用化学反应过程中的同位素效应作为同位素生产的方法的研究工作很多, 大都是针对某些工业生产过程的研究。例如, H_2 和 Cl_2 在 CO 作催化剂时在 0℃ 时的反应速度要比 D_2 和 Cl_2 快 13 倍, 35℃ 时快 10 倍, 这就可以在合成氯化氢的剩余氢中富集氘。

一氧化碳催化加氢时生成的水中氘富集 1.12—1.6 倍, 这些水可以收集作为重水生产的原料。

利用铁-水蒸气反应制氢时, 在 118—340℃ 时 $\alpha = 3.2—1.4$ 。若用低碳钢管, 表面上镀一些活化金属(金、银、铜、镍等)在 100℃ 时反应可以加速, 这时 α 可达 4.8—6.1。可以用此反应代替电解法。

对于其它元素的同位素分离也有不少研究。例如 $^{15}\text{NH}_4^+$ 氧化反应速度比 $^{14}\text{NH}_4^+$ 大, $\alpha = 0.953$ 。甲酸用硫酸脱水时 ^{13}C 可以富集, $\alpha = 1.05$ 。在酸性溶液中用 HI 还原硫代硫酸盐时 ^{32}S 有富集, $\alpha = 1.022$ 。此外, 硝酸生产工业中各种反应中 ^{15}N 的富集也有不少研究。

虽然用动力学同位素效应生产同位素在级联化方面有困难,

但在大的化工生产过程中合理利用动力学同位素效应可以提供廉价的预富集同位素的原料。

还要提到在若干生物过程中也有同位素效应，这主要是生化反应的动力学同位素效应。有时这种效应很大，也可以利用来分离同位素。

麦子浸水进行“麦糖化”时，重水富集了有三倍之多，即达 0.045% D。绿藻和周围的水之间也有 D_2O 的分离。这些都可能具有工业意义。

锂被酵母吸收后，再洗涤，可以把 6Li 富集。硫酸盐被硫细菌还原为硫时，硫同位素也有所分离。

8.6.7 光化学

根据光化学定律，原子和分子只吸收与其激发时发出的频率相同的光。由于不同的同位素分子变种的光谱线有位移，所以如果用单色光照射就可能选择激发某一种同位素分子使之发生光化学反应，而不激发其他种同位素分子，这样就可以达到同位素分离的目的。

早在 1922 年 Merton 等就尝试用 H_2 和 Cl_2 之间的光化学反应来分离同位素，结果未能成功。后来，比较成功的是汞同位素的分离。用 91% ^{202}Hg (^{202}Hg 的天然丰度为 29.7%) 的汞灯发出的 2537 Å 的光照射天然汞和水蒸气的混合物，这时天然汞中的 ^{202}Hg 优先吸光而发生光化学反应而生成氧化汞，实验结果氧化汞中 ^{202}Hg 的含量增浓到 35.5%。

另一个例子是用铝的 2816.179 Å 光谱线照射 $COCl_2$ ，则只有 $CO^{35}Cl_2$ 吸收该波长的光而分解，分解生成的 Cl_2 用 HgI_2 捕集生成 $HgCl_2$ 而被固定下来。结果测得 $HgCl_2$ 的氯原子量为 35.429 ± 0.001 (天然氯为 35.457)。

为实现光化学同位素分离必须满足以下几个条件：

(1) 同位素原子或分子的吸收光谱必须有高分辨(不重叠)的特征峰。

(2) 有一个单色光与某一种同位素分子的吸收谱线相对应而不与其他同位素分子相对应,因而只能使某一种同位素分子激发。

(3) 在该同位素分子被选择激发后,在其能量转移之前,要有一种有效的物理或化学方法将其分离出来。

七十年代以来,由于激光技术的发展,激光分离同位素的研究取得许多重要成果。这是由于激光具有高强度和高度单色性。现代激光分离同位素有以下几种方法:

(1) 选择性光化学反应

和老的光化学方法类似,用激光激发某一种同位素分子使之与另一种化学分子(俘获剂分子)发生不可逆反应。

例如用 $6050 \text{ \AA}$ 的染料激光照射 ICl 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的混合物,这时只有 ^{37}Cl 分子激发,受激分子与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 碰撞后生成 $\text{C}_6\text{H}_5^{37}\text{Cl}$,从而浓集了 ^{37}Cl 。

(2) 选择性光分解

某种同位素分子被激光激发后自动分解,还要求分解产物是稳定的,不存在进一步的化学反应。

在这方面研究得最多的是甲醛的光分解,在甲醛被分解为 H_2 和 CO 时产物是稳定的。例如用 347.2nm 的激光照射 H_2CO 和 D_2CO 的 1:1 的混合物,得到 $\text{D}_2:\text{H}_2$ 约为 6:1 的混合物。用同法也可以分离碳和氧的同位素。

除了上述的一步选择性光分解法外,还有两步光分解法,即分解需要通过两个光子过程,第一个光子将分子激发到束缚受激态,然后第二个光子使受激态分子分解。例如用 CO_2 激光器+滤波火花照射氮使之分解为氮和氢,分离了 ^{15}N 。

(3) 多光子吸收

分子在吸收许多低频的红外光子后分解。例如用脉冲二氧化碳激光照射 SF_6 ,激光调节在 $^{32}\text{SF}_6$ 振动激发的波长,结果使全部 $^{32}\text{SF}_6$ 分解,剩余的气体中 $^{34}\text{SF}_6$ 浓缩了近 3000 倍。用此法分离了硼、硫、氢、碳、硅、氯、钼、钨等元素的同位素,这过程的详细理论尚有待进一步研究。

(4) 选择性光电离

先用激光选择性激发某一种同位素组分，再用另一个激光使受激原子电离，这些离子可以用电场从中性原子束中分离出来，从而达到同位素分离的目的，用此法可以实现 ^{235}U 的分离。

除了上述各种方法外，还有光压偏转、光解吸等方法。

由于光化学法是单独的分离过程，在理想条件下，分离系数可以达到 ∞ ，即一次可达到绝对分离。所以激光分离同位素的前景是很吸引人的。目前主要希望找到分离铀同位素的最经济的方法。在一些实验室内已可以通过单级激光分离使 ^{235}U 由天然浓度的 0.71% 浓缩到 60%。但对激光分离同位素法能否工业化则尚有不同意见。

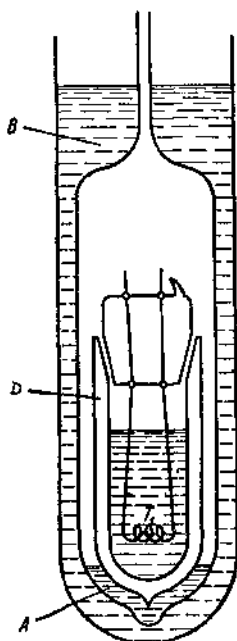


图 8.20

8.6.8 超流动性

关于氦同位素的物理性质已在 3.3.3 节中介绍。由于只有 ^4He 有超流动性的 HeII ，而 ^3He 没有。Daunt 等首先利用这一特性分离氦同位素。他们用的装置如图 8.20 所示。

图中 B 为液氮浴，实验前 A 管中放液氦。将液氮浴冷却到 λ 点以下，这时 A 管中的 ^4He 转为超流动的 HeII ， HeII 就沿着杜瓦瓶 D 的外壁自动爬入瓶内（1.5K 时，流动速度为 $1.25\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ）。为了避免 ^4He 由 D 瓶中再爬出来，在瓶中有加热丝 T 加热使爬进来的 ^4He 加热到 λ 点以上而失去流动性。结果是 ^4He 源源不断地由 A 管爬到 D 管中，而 ^3He 则留在 A 管中。用此法曾得到纯度达 99.995% 的 ^3He 。而 ^3He 在自然界的丰度为 $10^{-4}\%$ （大气）— $10^{-6}\%$ （地下）。

8.7 重水生产^[1,2,8]

重水在原子能工业中大量地用来作为反应堆的减速剂、冷却剂，也用于制造氢弹的装料——氘或氘化锂。将来控制热核反应成功后，重水将从原子能工业的辅助材料变为主要的核燃料。

在 1935—1943 年间，世界上只有挪威一家重水工厂，生产方法是电解法，产量 $1.5-2 \times 10^3 \text{ kg/yr}$ 。1943 年后，美国建立了一个 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 交换工厂和三个水精馏厂生产重水，年产量约为 $2.1 \times 10^4 \text{ kg}$ 。五十年代初，美国在达纳 (Dana) 和萨凡纳河建成两个大重水工厂，用 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ 双温交换 (GS 过程) 生产重水，这期间重水年产量激增到 $3 \times 10^5 \text{ kg}$ 以上。随后，液氢精馏法、 NH_3/H_2 交换法的工厂也建成了。到六十年代，重水产量 $\sim 5.1 \times 10^5 \text{ kg/yr}$ 。七十年代世界重水生产总能力达 $1.85 \times 10^6 \text{ kg/yr}$ 。到 1982 年，世界重水生产总能力可达 $4.55 \times 10^6 \text{ kg/yr}$ 。

据 1977 年 5 月统计，重水的世界累计产量 (不包括我国与苏联) 已达 $1.1 \times 10^7 \text{ kg}$ 。这些重水按生产方法分配为：GS——93.2%； $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 交换——4.4%； H_2 精馏——1.3%； NH_3/H_2 交换——0.9%；水精馏——0.2%。按国家分配：美国——59%；加拿大——35%；挪威——4%；印度——1%；法国——1%。

由于氘的天然丰度 $\sim 0.015\%$ ，而反应堆所需重水纯度要在 99.75% 以上，因此重水生产的特点是：(1) 分离级数多；(2) 级间流动的物料量极大；(3) 平衡时间长。初浓段在设备投资和能耗方面占的比重极大。以前面介绍过的摩根城水精馏厂为例，在精馏段 (0.0149%—89%) 中，由 0.0149% 浓缩到 0.114% 的能耗占蒸馏总能耗的 87.4%；由 0.114% 浓缩到 1.4% 占 10.3%；而由 1.4% 浓缩到 89% 仅占 2.3%。所以上述的重水生产方法都是指初浓方法，即由天然浓度浓缩到 $\sim 1\%$ 的方法。重水生产的成本主要取决于初浓段的成本。

8.7.1 精馏法

生产重水的主要原料是水、氢、氨和甲烷(某些天然气中 CH_4 含量在 90% 以上)。这几种原料在蒸馏时的分离系数列在表 8.15 中。

表 8.15 生产重水主要原料的分离系数

化合物	分离系数 α_0		三相点		沸点(°C)
	三相点	沸点	压力(mmHg)	温度(°C)	
H_2 -HD	3.61	1.73	54	-259.6	-252.9
NH_3 - NH_2D	1.080	1.041	45.6	-77.7	-33.6
H_2O -HDO	1.120	1.026	4.6	0.0	100.0
CH_4 - CH_3D	1.0016	0.9965	87.5	-182.5	-161.9

液氢精馏具有分离系数大, 潜热最小的优点。氢的三个同位素分子 H_2 、HD 和 D_2 的沸点分别为 20.39K、22.13K 和 23.57K。从蒸馏角度考虑, 氢是由 o - H_2 、 p - H_2 、HD、 o - D_2 和 p - D_2 组成的多元混合物, 但由于正、仲组分的蒸气压差别很小, 所以液氢精馏实际上是 H_2 -HD- D_2 三元混合物的分离问题。在低氘浓度时, 液氢是 H_2 -HD 二元混合物。常压下蒸馏液氢时, $\alpha_{\text{H}_2/\text{HD}}$ 随 HD 浓度增加而增大, 例如在 1% HD 时, $\alpha = 1.62$; 100% HD 时, $\alpha = 1.66$ 。但 $\alpha_{\text{H}_2/\text{D}_2}$ 则随 D_2 浓度增加而减小。表 8.16 列出了 H_2 -HD 体系的 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{HD}}$ 及 α 的实测值。

表 8.16 H_2 -HD 体系的 α 及 α 值

$T(\text{K})$	$\alpha_0 = P_{\text{H}_2}/P_{\text{HD}}$	$\alpha(x=0)$
19	1.86	—
20	1.77	1.70
21	1.70	1.64
22	1.63	1.57
23	1.58	1.52
24	1.53	1.48
25	1.49	1.45
26	1.45	—

由于歧化反应 $2\text{HD} \rightleftharpoons \text{D}_2 + \text{H}_2$ 不能自动进行，所以天然氢精馏时首先得到的是纯 HD，HD 通过催化剂达到歧化平衡后再精馏得到纯 D_2 。精馏液氢制取纯氘的基本流程如图 8.21 所示。

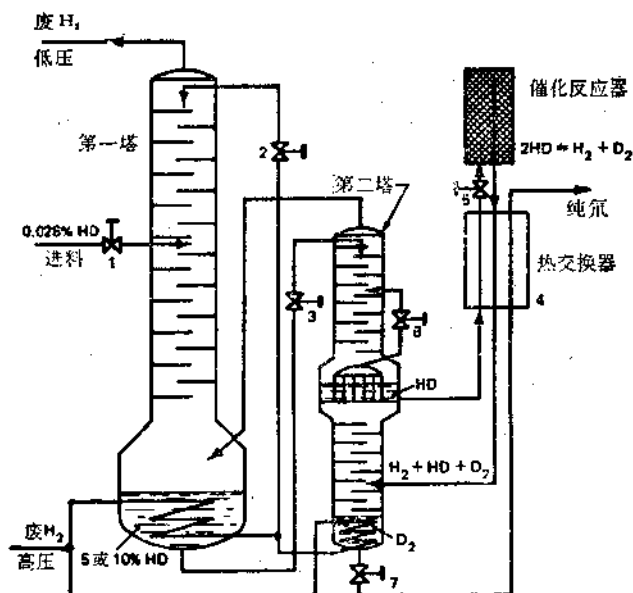


图 8.21 精馏液氢制取纯氘的基本流程

由于低温技术和设备的困难限制了液氢精馏的生产规模。精馏时要求气体纯度很高，因为 O_2 、 N_2 、水气等在低温时会凝为固体而堵塞设备，而且固态氧是正-仲转化的催化剂，正-仲转化热和液氢的汽化热相当，可破坏精馏的操作。

现在报道的最大的液氢精馏厂为印度的楠加尔工厂，每年可生产 $14 \times 10^3 \text{ kg}$ 重水。苏联的液氢精馏厂用液氢精馏法得到 7—9% 的 HD，然后用电解及化学交换法得到终浓产品，每套设备约可生产重水 $35 \times 10^3 \text{ kg/yr}$ 。西德的工厂生产流程与图 8.21 相似，用精馏法直接得到 99.87% 的 D_2 ，然后与 O_2 燃烧成 D_2O ，每年可产 $6 \times 10^3 \text{ kg}$ 。

水精馏法由于分离系数小而能耗大,作为初浓法是不经济的。1943 年美国建立的摩根城等三个水精馏厂只开工两年就关闭了。但是,由于水精馏操作简单可靠,各重水厂普遍用来作中浓和终浓的主要方法。近年来有一些方案是利用地热或是使水精馏厂寄生于热电厂,这样有可能降低成本。

氨精馏的潜热小,分离系数比水略大,而且氨中氢含量比水多 50%。但分离系数毕竟不大,而且受氨源限制,作为初浓方法也是不经济的。法国 NH_3/H_2 交换厂用液氨精馏作终浓段方法,将 2% 的氘氨浓缩为 99.8% 的氘氨。

甲烷的资源仅次于水,而且分子中含氢最多。但分离系数在常压时太小。有人指出,当压力增高后,蒸气压同位素效应会出现反常, CH_3D 反比 CH_4 更易挥发。在这条件下进行精馏,附属在天然气厂,将是经济的。

8.7.2 化学交换法

化学交换法生产重水是目前最经济的方法。常用的交换反应有:



这几种体系的分离系数如图 8.22,未作蒸气压及气体溶解的校正。

化学交换法实际操作过程分为单温交换法和双温交换法。

单温交换法的典型过程是氨水交换-电解联合法,简称 CECE (combined electrolysis catalytic exchange) 过程。双温交换法的典型过程是硫化氢-水双温交换过程,简称 GS (girdler-sulphide 或 girdler-spevack) 过程。两种过程流程图简图如图 8.23 所示。

1943 年在加拿大特雷尔 (Trail) 建成第一个 CECE 过程的重水厂,用 Pt-C 或 $\text{Ni}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 作催化剂使氢和水蒸气间进行同位素交换,年产重水 $6 \times 10^3 \text{kg}$ 。该厂于 1956 年关闭。挪威的 Norsk-Hydro

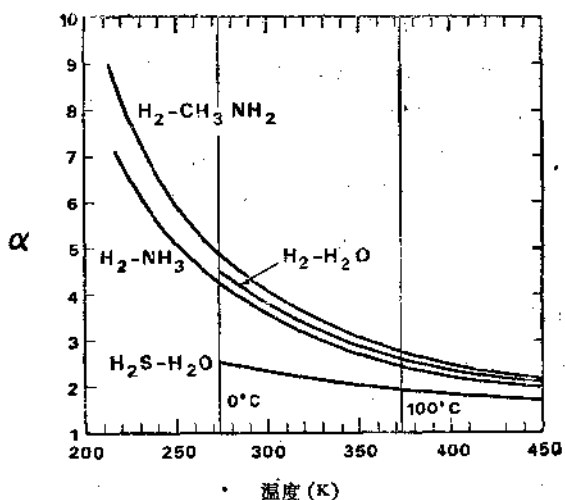


图 8.22 化学交换的分离系数

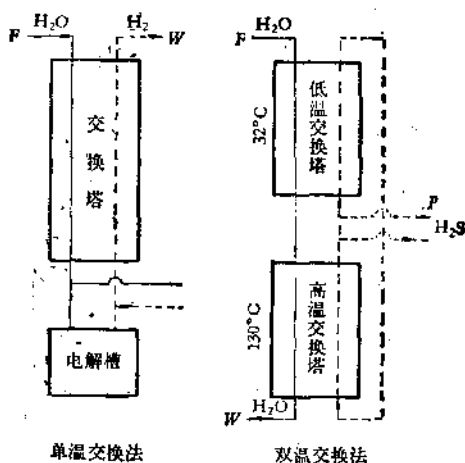


图 8.23 CECE 和 GS 过程流程图

厂原为单纯电解法生产重水，1948 年以后也改建为 CECE 过程，年产 $15-20 \times 10^3$ kg 重水，现仍生产。

法国在马赞加布建立了 NH_3/H_2 单温交换过程的重水厂，附属在大合成氨厂中，年产重水 2×10^4 kg。用溶在液氨中的 KNH_2

作催化剂使氢气与液氨间进行同位素交换。用氨裂解为氢进行回流。该厂于1967年投产,但1971年因氨爆炸而停车。

迄今为止, $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ 双温同位素交换仍是生产重水的主要方法。该法的优点是分离系数较大、能耗低,而且交换反应不需催化剂也能迅速进行。由于用水作进料,规模不受限制,但分离系数的温度系数小(见图 8.22)影响氘的收率, H_2S 剧毒并有腐蚀性都是缺点。

美国用 GS 过程于 1951—1952 年在达纳和萨凡纳河建立两个大重水厂,在满负荷生产时,每厂年产 $5.4 \times 10^5 \text{ kg}$ 重水。萨凡纳河厂为二级双温交换级联。第一级冷塔为 24 个并联的直径 3.33m、高 35.4m 的塔,操作温度为 32°C 。第一级热塔为 24 个并联的直径 3.64m、高 35.4m 的塔,操作温度为 138°C 。第一级氘收率约为 20%,出料氘浓度为 0.08%。第二级的冷塔和热塔均为二塔串联,24 塔并联,冷塔直径 1.93m,热塔直径 1.98m,每段二塔串联总高 34.8m。二级出料浓度为 15%D。最后进入精馏段,进一步浓缩为重水成品。

目前,世界最大的重水生产国为加拿大,主要采用 GS 过程。已投产三个大厂,设计生产能力达 $1.6 \times 10^6 \text{ kg/yr}$ 。

8.7.3 几种方法的比较

首先考虑一下收率 r 。所谓收率是进料中的同位素总量中有多少被浓缩为产品,即

$$r = \frac{PX_F}{FX_F} = 1 - \frac{WX_W}{FX_F} \quad (8.103)$$

在没有剥淡段时,最大理论收率为

$$r = \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \times 100\% \quad (8.104)$$

式中 α 为分离过程的单级分离系数。

前面介绍过的电解法,氘的收率——32.6%; 水精馏法——3.7%; CECE 法——43%; NH_3/H_2 单温交换法——83%; 液氢精

馏——86%。

对于双温交换，有效分离系数为冷塔分离系数 α_c 和热塔分离系数 α_h 之比，在无剥蚀段时，双温过程的最大收率为

$$r = (1 - \alpha_h/\alpha_c) \times 100\% \quad (8.105)$$

GS 过程的 $\alpha_c/\alpha_h \approx 1.3$ ，氘的收率为 20%，但目前仍为生产重水的最经济方法。主要是由于能消耗低、操作方便、适于大规模生产。

图 8.24 是各种方法的比较。横坐标为生产 1kg 重水所需的热量，纵坐标为分离系数。理想的方法是分离系数大（氘的收率高）、能耗低。在图中虚线左上区的方法被认为是经济的，而虚线右下区的方法是不经济的。

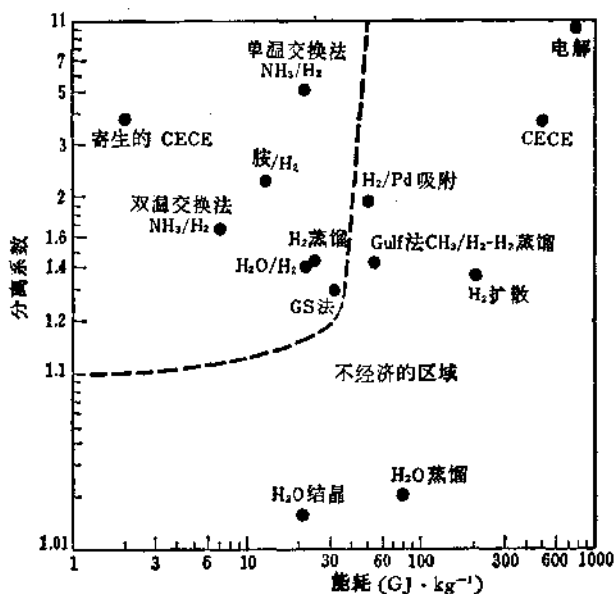


图 8.24 各种重水生产方法的比较

CECE 过程的能耗大，但如果寄生在以生产电解氢为主的工厂作为副产品，则成本可以大为降低。

目前研究仍集中在双温交换的几个体系。这些体系的比较如

表 8.17 所示。在这几种可用的反应中,除了 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ 交换速度极快不需催化剂外,其他几种反应都需催化剂。其中 NH_3/H_2 交换用的 KNH_2 极不稳定,并且即使在 KNH_2 作用下,交换速度也还是很慢。 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 交换的双温过程有许多优点,问题在于寻找液相交换反应的催化剂。目前认为载于活性炭或 Al_2O_3 上的铂悬浮液有较好的活性,为了避免催化剂表面吸附水膜而失去活性,在催化剂表面涂有有机憎水膜。关于 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2$ 交换反应,虽然也需要催化剂(CH_3NHK),但交换反应速度要比 NH_3/H_2 大 10 倍,比 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 大 130 倍,而且分离系数最大,所以被认为是很有希望的方法。

表 8.17 几种交换反应的分离系数

反 应	低温塔		高温塔		α_c/α_h	优 点	缺 点
	$t(^{\circ}\text{C})$	α_c	$t(^{\circ}\text{C})$	α_h			
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$	30	2.33	130	1.82	1.28	不用催化剂,生产规模大	分离系数小,毒性,腐蚀性
$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	50	3.44	200	2.01	1.71	分离系数大,无腐蚀性	需要催化剂
NH_3/H_2	-25	5.17	60	2.96	1.75	分离系数大,无腐蚀性	生产规模有限,需要催化剂
$\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2$	-60	7.0	30	3.5	2.0	分离系数大,反应速度大	生产规模有限,需要催化剂

由图 8.24 可见 H_2/Pd 吸附是接近经济区域边缘的一种分离方法,但由于 Pd 的价钱昂贵和吸氢量的限制而不可能实现大规模分离氘。近年来新型的吸氢合金如 CaNi_5 、 LaNi_5 在室温下吸氢容量大,分离系数高,也被认为是有发展前途的新方法。

参 考 文 献

- [1] M. Benedict, T. H. Pigford, "Nuclear Chemical Engineering", McGraw-Hill (1957).
- [2] G. M. Murphy (ed.), "Production of Heavy Water", McGraw-Hill (1950).
- [3] J. Kistemaker, J. Bigeleisen, A. O. C. Nier (ed.), "Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation", North-Holland (1957).

- [4] А. М. Розен, "Теория разделения изотопов в колоннах", Атомиздат (1960).
- [5] H. London (ed.), "Separation of Isotopes", George Newnes (1961).
- [6] 中根良平, 坂井光夫, «同位元素分离» («原子力工学讲座» 6), 共立 (1956).
- [7] Stelio Villani, "Isotope Separation", ANS (1976).
- [8] H. K. Rac, (ed.), "Separation of Hydrogen Isotopes", ACS (1978).

40.9 稳定同位素化合物合成^[1-4]

9.1 同位素标记化合物的命名

有少数同位素化合物是有俗名的。例如 D_2O 的俗名为重水, HD 的俗名为半重氢, 重氧水一般指富集了 ^{18}O 和 ^{17}O 的水。对于大多数元素的同位素化合物则不采用这种名称。

氘及氚由于本身有单独的名称和符号, 对于某些简单的化合物可以代替氢用一般命名法命名。例如 DCl 命名为氯化氘 (deuteriochloride), HD 命名为氢化氘 (deuterohydride) 等等。但对于复杂的化合物仍采用标记化合物的命名法命名。

通用的标记化合物的命名是在原化合物的名称之后加-, 再注明标记的同位素符号和数目。例如

CH_3D ——methane- d_1 (deuteromethane); 甲烷- d_1 (一氘代甲烷)。

CHD_3 ——methane- d_3 (trideuteromethane); 甲烷- d_3 (三氘代甲烷)。

$H_2^{18}O$ ——water- ^{18}O ; 水- ^{18}O 。

$D_2^{18}O$ ——water- $d_2, ^{18}O$; 水- $d_2, ^{18}O$ 。

$^{15}NH_3$ ——ammonia- ^{15}N ; 氨- ^{15}N 。

$NH_2-^{13}CO-NH_2$ ——urea- ^{13}C , 尿素- ^{13}C 。

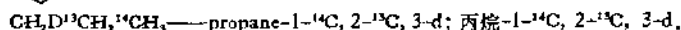
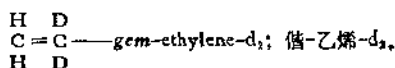
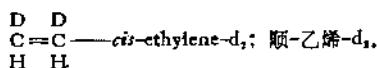
$CH_3^{18}OH$ ——methanol- ^{18}O ; 甲醇- ^{18}O 。

在更复杂的情况下, 除了注明标记的同位素数目外, 还应标明位置及异构体形式。例如

C_2H_5OD ——ethanol-OD; 乙醇-OD。

CH_3CD_2OH ——ethanol-1, 1- d_2 ; 乙醇-1, 1- d_2 。

$\begin{array}{cc} D & H \\ C & = C \\ H & D \end{array}$ ——trans-ethylenec- d_2 ; 反-乙烯- d_2 。

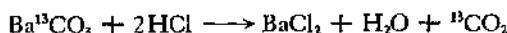


9.2 稳定同位素化合物合成的特点

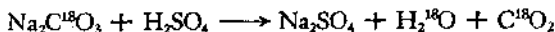
稳定同位素化合物的合成方法在原则上与普通化合物的合成方法没有很大差别,可以利用各种已知的化学反应.但是,由于由位素交换反应的存在,稳定同位素化合物的合成过程又有许多特点.一方面,可以利用交换反应制备某些标记化合物,例如利用反应



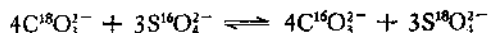
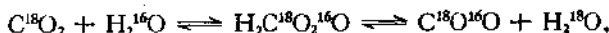
可以制备氘标记的草酸.另一方面,由于交换反应的存在,在选用试剂或溶剂不当时将会使同位素稀释.例如由 $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ 制备 $^{13}\text{CO}_2$ 时,可以与盐酸反应



这时 ^{13}C 不会被稀释.但由 $\text{Na}_2\text{C}^{18}\text{O}_3$ 制备 C^{18}O_2 时,就不能利用盐酸或硫酸分解,因为反应

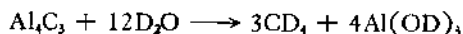
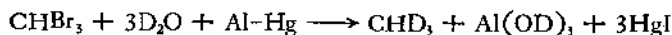
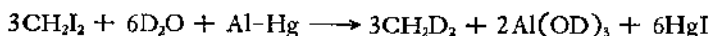
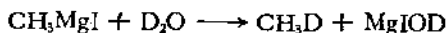


生成的 C^{18}O_2 会与水 and 硫酸根中的氧发生交换反应

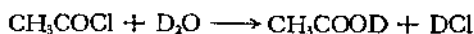


由于水的大量存在而使 ^{18}O 稀释.若能用 H_2^{18}O 作溶剂固然可以避免交换,但从经济上考虑浪费了大量珍贵的 ^{18}O 原料.所以,要制备产率高、同位素纯度高、同位素利用率高的产物,选择反应是很重要的,希望用最简单的步骤,最少量的试剂达到目的,步骤越多,稀释的可能性就越大.

在许多情况下,要制备定位标记的化合物,这将是一个十分细致而困难的问题。不要企图合成各种同位素异构化合物的混合物,因为要分离它们在一般的实验室中几乎是不可能的,远比分离化学异构物要困难得多。应该在合成反应的选择时解决这个问题。例如要制备不同取代级的氘甲烷,就需要用不同的反应



要制备不同位置上的氘代乙酸 CH_3COOD , CD_3COOD , CD_3COOH , 其合成反应也各不相同



以上仅为最简单的例子,更复杂的定位标记化合物的合成则更为困难。

9.3 氘的标记化合物

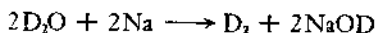
氘的各种标记化合物的合成一般从重水开始,商品重水的浓度一般为 99.9% D₂。浓重水在潮湿的空气中会自动吸湿,从而降低水样的氘浓度,所以应封装在玻璃安瓿中保存。在精密操作时应在干燥的手套箱内进行,并且手套箱应预先用重水蒸气处理使之“重化”。一般在打开安瓿之后,立即在管口套上一端封死的乳胶管,再用注射器自安瓿内抽取需要量的重水以供使用。

9.3.1 氘标记无机化合物

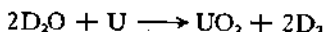
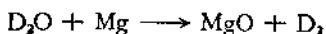
(1) D₂

少量的 D₂ 可以用金属钠或锂与重水反应制得,反应时损失掉

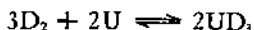
一半的氘生成 NaOD



使重水蒸气通过灼热的金属也是制 D_2 的方法,常用的金属有 Zn、Mg 和 U 等



以上方法都应在真空系统内进行。其中,铀会发生可逆反应



这样在低温时,氘与铀生成 UD_3 而贮存起来,加热时又会分解而放出纯 D_2 气体。 UD_3 的分解压 P (以 torr 为单位)对分解温度 $T(\text{K})$ 的关系为

$$\lg P = -4500/T + 9.43$$

要得到流量不大的氘气流,可以用带隔膜的小电解槽电解重水,用铂或镍作电极,用完全脱水的 K_2SO_4 或 Na_2CO_3 作电解质。

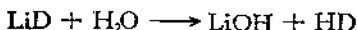
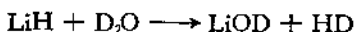
若在实验室中需要一定压力的氘气,可在耐压的金属容器中装好计算量的金属钠或锂和封在玻璃安瓿中的重水,同时放一个击破安瓿用的金属块。抽空耐压容器后将阀门关闭,然后振动容器使金属块打破重水安瓿,重水即与 Na 或 Li 反应,生成一定压力的氘气贮存在容器中,可以随时打开阀门取用(需进行干燥)。

(2) HD

纯的 HD 是用纯 D_2O 与 LiAlH_4 反应制成的



也可以利用金属氢化物与重水反应或金属氘化物与水反应制 HD,例如

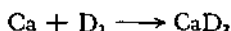
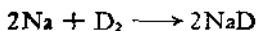
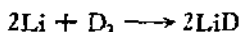


但此法得到的产品不纯。用 LiAlH_4 法可以得到纯度达 99.8% 的 HD。

(3) 碱金属及碱土金属氘化物

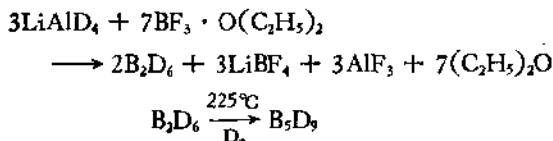
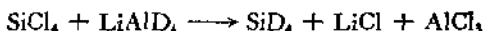
LiD , NaD , CaD_2 等的制备方法与制备氢化物的方法相同。

一般是在 700℃ 左右,使金属在熔融状态下与氘直接反应,如



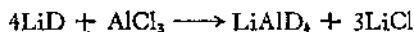
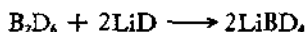
(4) 氘代硼烷及氘代硅烷

几种硼烷及硅烷的制备反应是



(5) LiBD_4 和 LiAlD_4

LiBD_4 和 LiAlD_4 的制备方法和氢化物相同,其反应为



LiAlD_4 是制备许多种氘化合物的重要原料。制备是在绝对干燥的乙醚溶液中进行的。将磨得极细的 LiD 悬浮在乙醚中,然后滴加 AlCl_3 (也可用 AlBr_3) 的乙醚溶液与之反应(反应前需预加少量 LiAlD_4 作引发剂,否则会发生突爆反应)。反应完毕后 LiAlD_4 溶于乙醚中,应在 N_2 气氛中将滤液过滤蒸发而得到产品。

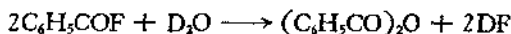
(6) 氘的卤化物

DF: 使 D_2 与 AgF 反应而生成 DF

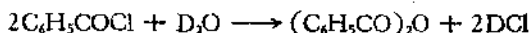


反应在 110℃ 可以进行完全,反应器应用 Ag 制作。DF 应贮存在银或铜的容器中。

用苯甲酰氟与重水反应也可以制 DF



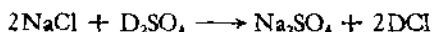
DCI: 用苯甲酰氯与重水反应制 DCI



用 D_2O 水解 $SiCl_4$ 也可制 DCl

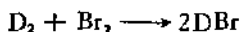


最简单的方法是用 D_2SO_4 与纯 $NaCl$ 加热反应制 DCl

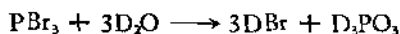


但此法由于生成 $NaDSO_4$, 氘的利用率不高, DCl 溶于 D_2O 中即得氘盐酸。

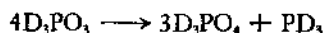
D₂Br: 可以直接用 Br_2 与 D_2 反应制成



用 PBr_3 与重水反应也可以制 DBr

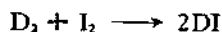


注意不可加热促进反应, 因有歧化反应

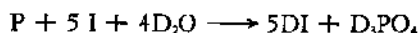


产生的 PD_3 混杂在 DBr 中使产品不纯。

DI: 直接用 D_2 与 I_2 合成

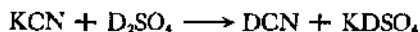


反应在铂催化剂上加热到 $370^\circ C$, 6 小时完成。利用反应



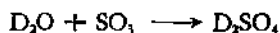
也可制备 DI , 但有副产物 PD_3 和 PD_4I 生成, 并且氘的利用率低。

DCN: 用 KCN 与 D_2SO_4 反应制备

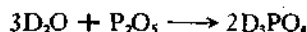


(7) 氘代酸

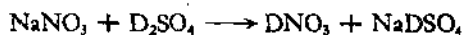
D_2SO_4 : 将 SO_3 溶于 D_2O 中, 根据计算量可以制得任意浓度的 D_2SO_4 ,



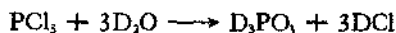
D_3PO_4 : 将 P_2O_5 溶于 D_2O 中



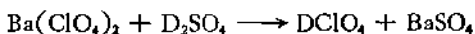
DNO_3 : 用 $NaNO_3$ 与 D_2SO_4 加热制备



D_3PO_3 : 用 D_2O 水解 PCl_3

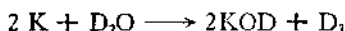


DClO₄: 用 Ba(ClO₄)₂ 与 D₂SO₄ 反应



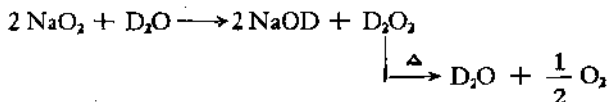
(8) **KOD**, **NaOD**, **NaDCO₃**

KOD: 用金属 K 与 D₂O 反应

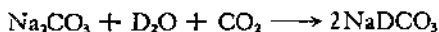


在反应瓶中于氮气氛下将金属钾熔融, 摇动反应瓶使钾在瓶壁上成一薄层。冷却后以分液漏斗缓慢向反应瓶内滴入重水, 并注意经常排放生成的 D₂ 气。反应完毕后放冷, 加入少量重水溶解生成的 KOD。

NaOD: 通常用 NaO₂ 与 D₂O 反应制备, 生成的 D₂O₂ 可加热使之分解 (用酸性 KMnO₄ 溶液是否褪色检测)。

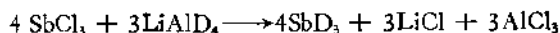
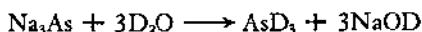
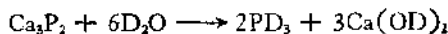
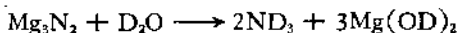


NaDCO₃: 将干燥的 Na₂CO₃ 溶于 D₂O 中, 通入干燥的 CO₂, NaDCO₃ 结晶沉淀出来



(9) **ND₃**, **PD₃**, **AsD₃**, **SbD₃**

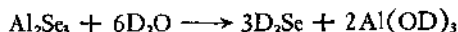
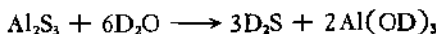
氮族氧化物制备反应为



将 ND₃ 溶于 D₂O 即得氘氨水 ND₄OD。

(10) **D₂S**, **D₂Se**

D₂S 和 D₂Se 的制备反应为



(11) **D₂O₂**

少量的 D₂O₂ 可以用 D₃PO₄ 与 Na₂O₂ 反应制得, 蒸出 D₂O₂

的 D_2O 溶液浓度可达 29%.

较大量的 D_2O_2 可以用过硫酸钾与 D_2SO_4 反应制备, 或用 D_2O 蒸气通过高频放电制备

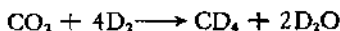
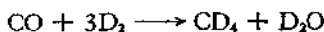
后一方法是使 D_2O 蒸气在高频(20 MHz)无电极放电下解离, 将解离气体用液态空气冷阱捕集, 得到玻璃状的沉淀物. 在加热后, 最开始放出 D_2 气, 随后放出氧气, 残余液体约含 50% 的 D_2O_2 , 可用真空蒸馏馏出.

9.3.2 氘标记有机化合物

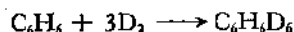
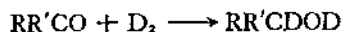
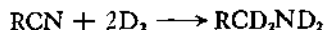
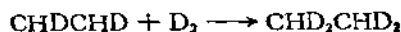
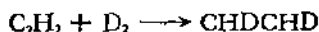
氘标记有机化合物的合成途径是多种多样的, 需要根据产物的结构、标记的位置、同位素纯度以及原料的情况来确定. 就合成途径而言主要有以下几类:

(1) 还原反应

主要以 D_2 为原料, 在催化剂作用下进行. 例如,



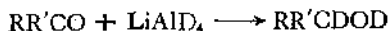
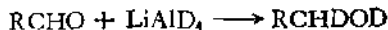
还有对不饱和化合物的加氘反应, 例如



如果用不饱和的氘化物, 如 C_2D_2 , C_6D_6 等为原料进行加氘反应, 则可制得全氘代产物, 如 C_2D_4 , C_2D_6 , C_6D_{12} 等产物.

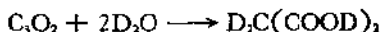
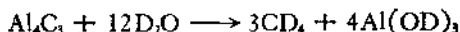
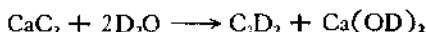
加氢用的催化剂(Pt, Ni 等)都可作为加氘催化剂.

还原反应除了用 D_2 外, 经常使用 $LiAlD_4$ 和 $LiBD_4$ 等进行还原, 例如



(2) 有机物的水解

用 D_2O 与碳化物反应可以制备某些氘有机物。例如

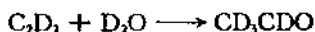
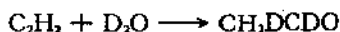


(3) 不饱和化合物的水合

羧酸酐加上 D_2O 可以得到羧基上氘化的酸。例如

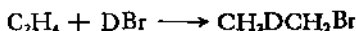


乙炔在催化剂作用下发生水合反应



(4) 不饱和化合物与卤化氘反应

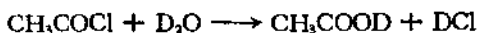
卤化氘加合到不饱和化合物上生成氘化物



卤基可以通过进一步反应转换为其它基团。

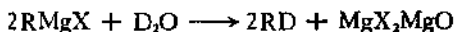
(5) 卤化物的水解

在水解卤化物时，可以将卤原子换成 OD 基，例如酰氯水解而得到酸

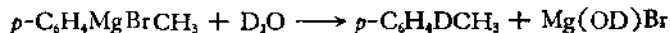
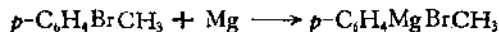
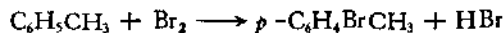


(6) Grignard 反应

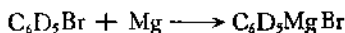
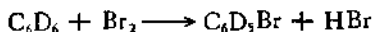
为了在某一位置用氘取代氢，先用卤原子取代它，再转化为卤镁衍生物，最后用 D_2O 水解，其反应为

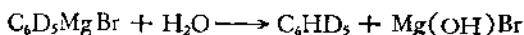


例如



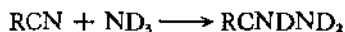
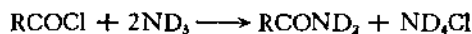
又如





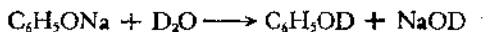
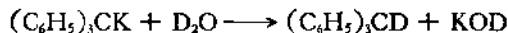
(7) 氨解反应

应用液态氘氨进行氨解可以制备胺、酰胺、脌等氘代产物。例如



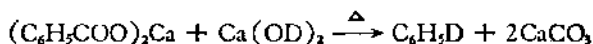
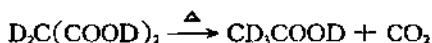
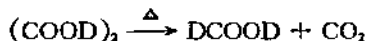
(8) 金属化合物的水解

若干醇、酸等的金属取代物通过 D_2O (D_2SO_4) 水解可以得到氘代醇和酸。例如



(9) 脱羧反应

在 200°C 以下加热二元酸时, 放出 CO_2 而得到一元羧酸。例如

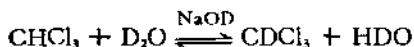


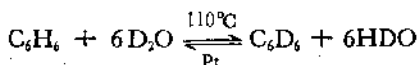
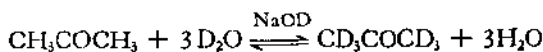
(10) 缩合反应

炔乙炔的催化缩合可以生成芳烃混合物, 例如 C_6D_6 , C_{10}D_8 等。

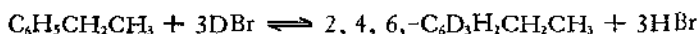
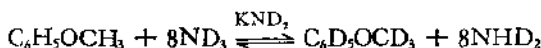
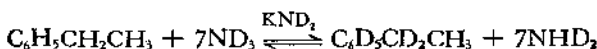
(11) 同位素交换反应

在 40.7 已介绍了同位素交换反应的某些规律性。利用 D_2O (或氘醇) 与有机化合物的某些基团反应, 可以将氘取代氢。这些交换反应常被酸或碱所催化。例如





应用非水溶液可以进行某些特殊的同位素交换反应。常用的有 D_2SO_4 , DBr , DF , ND_3 (常加 KND_2 为催化剂) 等。例如



(12) 生物学方法

利用微生物和动植物器官中进行的生物化学过程可以合成各种复杂的标记有机化合物,例如糖、氨基酸、核酸等等。此方法除了氘标记外,更普遍用于合成碳、氮、氧等同位素的标记化合物。

通常是以重水作培养液,使藻类在其中繁殖,然后由氧化的藻类中提取蛋白质,水解得到各种氨基酸。以重水饲给动物或灌溉植物,也可以由代谢产物中得到氘标记的化合物。

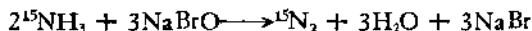
若应用 $^{13}\text{CO}_2$, $^{15}\text{NH}_3$, H_2^{18}O 等标记化合物为原料,使其参与生化反应,则可以合成 ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O 等同位素的标记化合物。

9.4 其他稳定同位素标记化合物

9.4.1 氮的标记化合物

(1) $^{15}\text{N}_2$

利用 NaOBr 溶液和铵盐的酸性溶液反应,可以定量地把氨氧化为氮

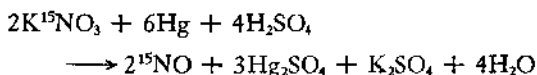


这是进行氮同位素分析常用的反应,反应在真空系统内进行,以避免空气中氮的混入。

使氨气通过 600—700℃ 的 CuO 管,也可以转化为氮。

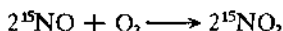
(2) 氮的氧化物

^{15}NO 可用硝酸盐与 Hg 和浓 H_2SO_4 反应制备



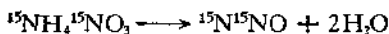
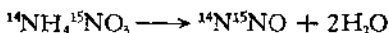
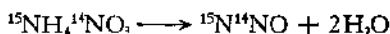
反应在真空系统内进行,生成的 ^{15}NO 用液氮浴冷阱收集。

$^{15}\text{NO}_2$ 用 ^{15}NO 与过剩的氧气反应合成



生成的 $^{15}\text{NO}_2$ 用液氮浴冷阱冷冻后,可以把剩余的氧抽掉。

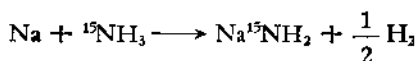
N_2O 有三种同位素异构体, $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 和 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 。它们分别用 $^{15}\text{NH}_4^{14}\text{NO}_3$, $^{14}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ 和 $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ 在 300℃ 热分解制得



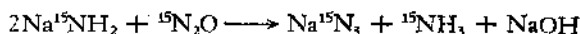
不同标记的硝酸铵则可由 $^{15}\text{NH}_3$, H^{15}NO_3 与 $^{14}\text{NH}_3$, H^{14}NO_3 制备。

(3) $\text{Na}^{15}\text{NH}_2$, Na^{15}N_3

在真空系统中使 $^{15}\text{NH}_3$ 与金属钠反应,反应温度 250—300℃,即生成 $\text{Na}^{15}\text{NH}_2$



若欲制备 Na^{15}N_3 ,则可以在同一装置内,制成 $\text{Na}^{15}\text{NH}_2$ 后,再通入 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 与之反应,反应温度 170—190℃

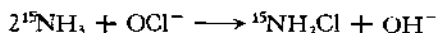


反应生成的 $^{15}\text{NH}_3$ 可用浓 H_2SO_4 吸收。

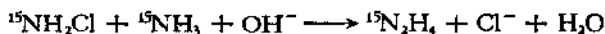
$^{15}\text{NH}_3$ 是用 ^{15}N 铵盐与 KOH 反应制备的。

(4) $^{15}\text{NH}_2\text{Cl}$, $^{15}\text{N}_2\text{H}_4$

将 $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液与 NaOCl 溶液混合 (0℃),即反应生成 $^{15}\text{NH}_2\text{Cl}$,可以减压在 30—40℃ 馏出 $^{15}\text{NH}_2\text{Cl}$ 水溶液,反应为



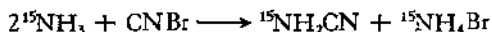
当上述反应有过量的 $^{15}\text{NH}_3$ 存在时, 将反应混合物加热到 80°C , 这时有



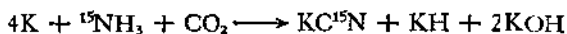
生成的 $^{15}\text{N}_2\text{H}_4$ 可以在减压下蒸出到硫酸溶液中, 然后重结晶为 $^{15}\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 盐。

(5) $^{15}\text{NH}_2\text{CN}$, KC^{15}N , NaSC^{15}N

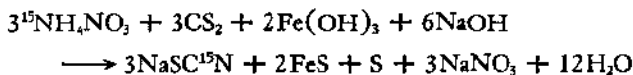
是将干燥的 $^{15}\text{NH}_3$ 吸收在甲醇中, 然后加入当量的 CNBr 的乙醚溶液, 在室温放置 12 小时, 即结晶析出 $^{15}\text{NH}_4\text{Br}$, 取滤液在真空下蒸干即得 $^{15}\text{NH}_2\text{CN}$ 。反应是



KC^{15}N 可以用金属钾与 CO_2 和 $^{15}\text{NH}_3$ 加热反应制取



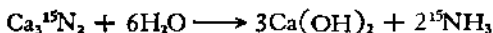
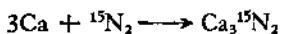
NaSC^{15}N 的制备反应为



(6) 几种主要氮化合物的相互转化

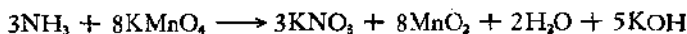
常用的氮化合物形式有 N_2 、 NH_3 和 NO_3^- , 有时需要从一种形式转化为另一形式。

由 N_2 转为 NH_3 。用 N_2 与熔融 Ca 反应生成 Ca_3N_2 , Ca_3N_2 再与水反应生成 NH_3



由硝酸盐或亚硝酸盐转成 NH_3 , 是在硝酸盐的 KOH 溶液用 Devarda 合金还原 NH_3 , 然后再从溶液中蒸出 NH_3 。

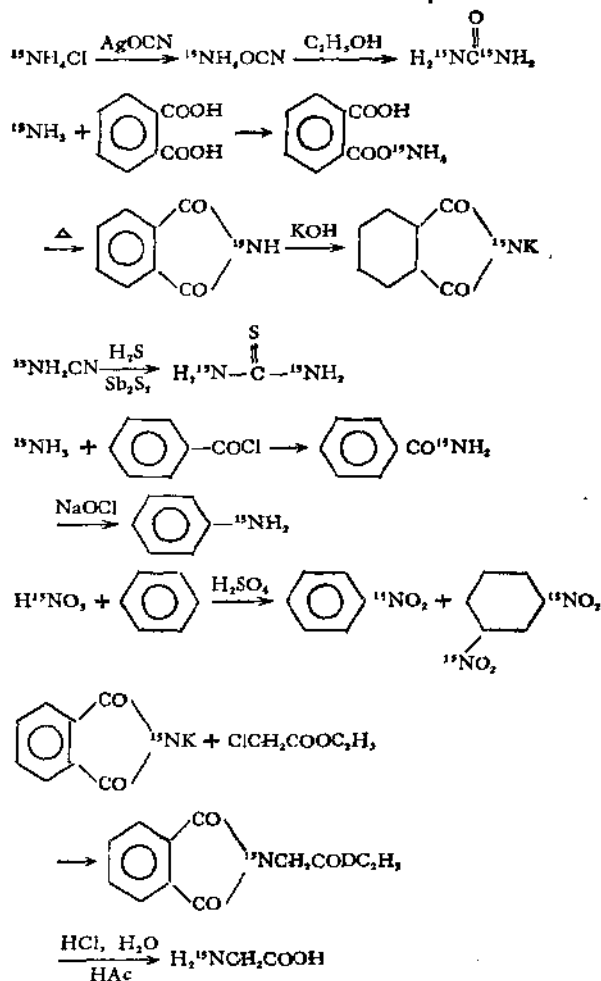
NH_3 氧化成 NO_3^- 的反应可以用 KMnO_4 作氧化剂, 将 NH_3 和 KMnO_4 的水溶液在加压容器中于 $170-180^\circ\text{C}$ 加热 7—8 小时, NH_3 被氧化成 NO_3^-



滤掉 MnO_2 沉淀后, 将滤液浓缩, 用硫酸中和蒸发至干, 再加入硫酸馏出 HNO_3 。

(7) ^{15}N 标记有机化合物

合成 ^{15}N 标记有机化合物的主要原料除了上述一些无机 ^{15}N 标记化合物外,还有以下若干种,其主要合成反应为



此外,以 $^{15}\text{NH}_4^+$ 等为原料,利用酵母、大肠杆菌等可以生物合成 ^{15}N 标记的氨基酸、核酸等产物。

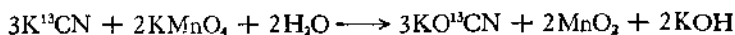
9.4.2 碳的标记化合物

用作标记原子的碳同位素除了稳定的 ^{13}C 以外, 还经常使用放射性的 ^{14}C . 通常以 BaCO_3 形式作为商品出售, 各种碳的标记化合物多以此为起点合成.

(1) 碳标记无机化合物

K^{13}CN : 将 BaCO_3 、 NH_4Cl 和金属钾封于安瓿中 (N_2 气氛), 加热到 650°C 熔融反应, 反应 1 小时后, 取出块状物用乙醇处理掉剩余的钾, 然后用硫酸处理, 以 KOH 溶液吸收放出的 HCN 、最后得到 KCN .

KO^{13}CN : 用 KMnO_4 氧化 KCN 而制得 KOCN

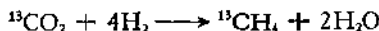


$^{13}\text{CO}_2$: 通常用 HClO_4 与 BaCO_3 的悬浮液反应, 生成的 CO_2 气体经充分干燥后再用液氮冷阱冷冻, 可以达到纯化的目的.

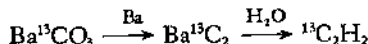
CO_2 用 Mg 还原可以得到元素碳, 用 Zn 还原可以得到 CO , 用碱液吸收可以得到相应的碳酸盐.

(2) 碳标记有机化合物

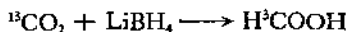
$^{13}\text{CH}_4$: CO_2 与 H_2 在 $300\text{--}350^\circ\text{C}$ Ni 催化剂上反应



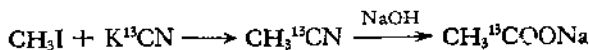
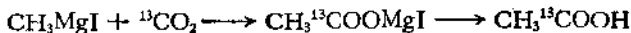
$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$: 将 BaCO_3 与 Ba 加热生成 BaC_2 , 再与 H_2O 反应生成 C_2H_2



H^{13}COOH : 用 LiBH_4 还原 CO_2



$\text{CH}_3^{13}\text{COOH}$: 可用下列反应



更复杂的碳标记有机化合物的合成可参阅有关专著.

9.4.3 氧的标记化合物

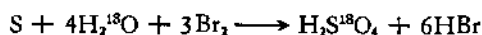
氧标记化合物的主要原料为重氧水 H_2^{18}O , 以此为起点合成各种标记化合物。

$^{18}\text{O}_2$: 一般是在微型电解槽中电解重氧水制备

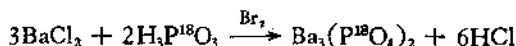
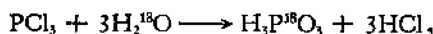
C^{18}O_2 和 C^{18}O : 将炭粒先在 1000°C 脱气, 然后在 $800-900^\circ\text{C}$ 与 $^{18}\text{O}_2$ 反应, 同时生成 C^{18}O_2 和 C^{18}O . C^{18}O_2 可以用液氮冷阱捕集而分离。

N^{18}O : 将 $^{18}\text{O}_2$ 与 N_2 混合通过高压电弧生成 $\text{N}_2^{18}\text{O}_3$ 和 $\text{N}_2^{18}\text{O}_4$. 这些氧化物可以用 Se 粉还原为 N^{18}O .

$\text{H}_2\text{S}^{18}\text{O}_4$: 用溴氧化硫黄粉与 H_2^{18}O 的混合物 (加回流冷凝器), 然后在 100mmHg 下减压蒸馏, 可得浓度为 99% 的 $\text{H}_2\text{S}^{18}\text{O}_4$.



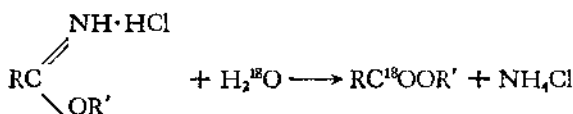
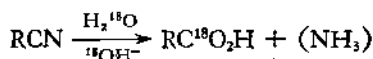
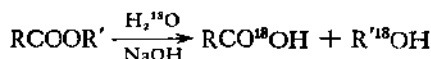
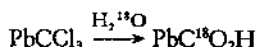
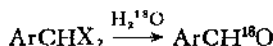
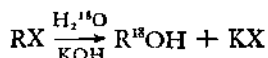
$\text{Ba}_3(\text{P}^{18}\text{O}_4)_2$: 利用下列反应制备

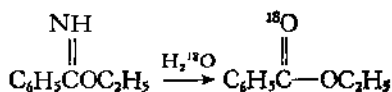


$\text{KCl}^{18}\text{O}_3$: 利用反应



氧标记有机化合物: 下面是几种最常用的反应





参 考 文 献

- [1] R.H. Herber, "Inorganic Isotopic Syntheses", W. A. Benjamin (1962).
- [2] 布劳尔(G. Brauer) 著,何泽人编译,《无机制备化学手册》(增订第二版),上册,燃料化学工业出版社(1972).
- [3] 日本化学会编,《新实验化学講座 11, 標識化合物》,丸善(1976).
- [4] A. Murray, "Organic Syntheses with Isotopes", I, II, Interscience Publishers (1958).

40.10 附 录

10.1 元素的同位素组成 (1979)^[1]

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
1	H	1	99.9918—99.9770	99.985
		2	0.0230—0.0082	0.015
2	He	3	0.0041— 6×10^{-4}	0.000138
		4	100—99.9959	99.999862
3	Li	6	7.65—7.30	7.5
		7	92.70—92.35	92.5
4	Be	9	—	100
5	B	10	20.316—19.098	20.0
		11	80.902—79.684	80.0
6	C	12	98.99—98.86	98.90
		13	1.14—1.01	1.10
7	N	14	99.639—99.625	99.63
		15	0.375—0.361	0.37
8	O	16	99.7771—99.7539	99.762
		17	0.0407—0.035	0.038
		18	0.2084—0.1879	0.200
9	F	19	—	100
10	Ne	20	90.514—88.47	90.51
		21	1.71—0.266	0.27
		22	9.96—9.20	9.22
11	Na	23	—	100
12	Mg	24	—	78.99
		25	—	10.00
		26	—	11.01

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
13	Al	27	.	100
14	Si	28	92.41—92.14	9.23
		29	4.73—4.57	4.67
		30	3.14—3.01	3.10
15	P	31	—	100
16	S	32	95.253—94.638	95.02
		33	0.780—0.731	0.75
		34	4.562—4.001	4.21
		36	0.0199—0.0153	0.02
17	Cl	35	—	75.77
		37	—	24.23
18	Ar	36	—	0.337
		38	—	0.063
		40	—	99.600
19	K	39	—	93.2581
		40	—	0.0117
		41	—	6.7302
20	Ca	40	—	96.941
		42	—	0.647
		43	—	0.135
		44	—	2.086
		46	—	0.004
		48	—	0.187
21	Sc	45	—	100
22	Ti	46	—	8.2
		47	—	7.4
		48	—	73.8
		49	—	5.4
		50	—	5.2
23	V	50	—	0.250
		51	—	99.750

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
24	Cr	50	—	4.35
		52	—	83.79
		53	—	9.50
		54	—	2.36
25	Mn	55	—	100
26	Fe	54	6.04—5.77	5.8
		56	91.79—91.52	91.7
		57	2.25—2.11	2.2
		58	0.34—0.28	0.3
27	Co	59	—	100
28	Ni	58	68.274—67.76	68.27
		60	26.424—26.095	26.10
		61	1.25—1.134	1.13
		62	3.711—3.593	3.59
		64	1.16—0.904	0.91
29	Cu	63	69.24—68.98	69.17
		65	31.02—30.76	30.83
30	Zn	64	48.9—48.6	48.6
		66	27.9—27.6	27.9
		67	4.17—4.07	4.1
		68	18.75—18.48	18.8
		70	0.69—0.62	0.6
31	Ga	69	60.5—59.988	60.1
		71	40.012—39.5	39.9
32	Ge	70	20.96—19.92	20.5
		72	27.64—27.26	27.4
		73	7.88—7.51	7.8
		74	37.41—36.27	36.5
		76	7.97—7.46	7.8
33	As	75	—	100

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
34	Se	74	0.888—0.877	0.9
		76	9.002—8.932	9.0
		77	7.680—7.640	7.6
		78	23.560—23.497	23.5
		80	49.538—49.655	49.6
		82	9.331—9.399	9.4
35	Br	79	—	50.69
		81	—	49.31
36	Kr	78	0.36—0.341	0.35
		80	2.29—2.223	2.25
		82	11.58—11.49	11.6
		83	11.55—11.44	11.5
		84	57.14—56.90	57.0
		86	17.44—17.24	17.3
37	Rb	85	72.24—72.14	72.17
		87	27.86—27.76	27.83
38	Sr	84	0.58—0.55	0.56
		86	9.99—9.75	9.86
		87	7.14—6.94	7.00
		88	82.75—82.29	82.58
39	Y	89	—	100
40	Zr	90	51.7—51.12	51.45
		91	11.23—10.8	11.32
		92	17.4—17.1	17.19
		94	17.57—17.38	17.28
		96	2.9—2.79	2.76
41	Nb	93	—	100
42	Mo	92	15.05—14.74	14.84
		94	9.35—9.11	9.25
		95	15.93—15.78	15.92
		96	16.71—16.56	16.68
		97	9.6—9.48	9.55

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
42	Mo	98	24.42—24.00	24.13
		100	9.63—9.60	9.63
43	Tc	—	—	—
44	Ru	96	5.57—5.47	5.52
		98	1.91—1.84	1.88
		99	12.77—12.7	12.7
		100	12.69—12.56	12.6
		101	17.1—17.01	17.0
		102	31.7—31.52	31.6
		104	18.67—18.5	18.7
45	Rh	103	—	100
46	Pd	102	—	1.020
		104	—	11.14
		105	—	22.33
		106	—	27.33
		108	—	26.46
		110	—	11.72
47	Ag	107	—	51.83
		109	—	48.17
48	Cd	106	—	1.25
		108	—	0.89
		110	—	12.51
		111	—	12.81
		112	—	24.13
		113	—	12.22
		114	—	28.72
49	In	113	4.33—4.16	4.3
		115	95.84—95.67	95.7
50	Sn	112	1.017—0.90	1.0
		114	0.681—0.61	0.7
		115	0.376—0.33	0.4

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
50	Sn	116	14.78—14.07	14.7
		117	7.767—7.51	7.7
		118	24.31—23.84	24.3
		119	8.68—8.45	8.6
		120	33.11—32.34	32.4
		122	4.78—4.559	4.6
		124	6.11—5.626	5.6
51	Sb	121	—	57.3
		123	—	42.7
52	Te	120	—	0.096
		122	—	2.60
		123	—	0.908
		124	—	4.816
		125	—	7.14
		126	—	18.95
		128	—	31.69
		130	—	33.80
53	I	127	—	100
54	Xe	124	0.102—0.095	0.10
		126	0.098—0.088	0.09
		128	1.93—1.91	1.91
		129	26.51—26.24	26.4
		130	4.07—3.68	4.1
		131	21.24—21.04	21.2
		132	27.12—26.88	26.9
		134	10.54—10.43	10.4
		136	8.98—8.87	8.9
55	Cs	133	—	100
56	Ba	130	—	0.106
		132	—	0.101
		134	—	2.417
		135	—	6.592
		136	—	7.854

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
56	Ba	137	—	11.23
		138	—	71.70
57	La	138	—	0.09
		139	—	99.91
58	Ce	136	0.195—0.190	0.19
		138	0.265—0.250	0.25
		140	88.48—88.449	88.48
		142	11.098—11.07	11.08
59	Pr	141	—	100
60	Nd	142	27.3—26.80	27.16
		143	12.32—12.12	12.18
		144	23.97—23.795	23.80
		145	8.35—8.23	8.29
		146	17.35—17.06	17.19
		148	5.78—5.66	5.75
		150	5.69—5.53	5.63
61	Pm	—	—	—
62	Sm	144	3.16—2.87	3.1
		147	15.10—14.87	15.1
		148	11.35—11.22	11.3
		149	3.96—3.82	3.9
		150	7.47—7.36	7.4
		152	26.90—26.55	26.6
		154	22.88—22.43	22.6
63	Eu	151	47.86—47.75	47.8
		153	52.25—52.14	52.2
64	Gd	152	0.205—0.20	0.20
		154	2.23—2.1	2.1
		155	15.1—14.68	14.8
		156	20.67—20.36	20.6
		157	15.73—15.64	15.7
		158	24.96—24.5	24.8

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
64	Gd	160	22.01—21.6	21.8
65	Tb	159	—	100
66	Dy	156	0.064—0.0524	0.06
		158	0.105—0.0902	0.10
		160	2.36—2.294	2.34
		161	19.0—18.73	19.0
		162	25.53—25.36	25.5
		163	24.97—24.9	24.9
		164	28.47—28.1	28.1
67	Ho	165	—	100
68	Er	162	0.154—0.136	0.14
		164	1.60—1.56	1.56
		166	33.41—33.36	33.4
		167	22.94—22.82	22.9
		168	27.07—27.02	27.1
		170	15.04—14.88	14.9
69	Tm	169	—	100
70	Yb	168	—	0.14
		170	—	3.06
		171	—	14.3
		172	—	21.9
		173	—	16.1
		174	—	31.8
71	Lu	175	—	97.39
		176	—	2.61
72	Hf	174	0.199—0.163	0.2
		176	5.23—5.15	5.2
		177	18.56—18.39	18.6
		178	27.23—27.08	27.1
		179	13.78—13.73	13.7
		180	35.44—35.07	35.2

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
73	Ta	180	0.0123—0.0117	0.012
		181	99.9883—99.9877	99.988
74	W	180	0.16—0.126	0.10
		182	26.41—26.09	26.3
		183	14.43—14.24	14.3
		184	30.68—30.63	30.7
		186	28.85—28.38	28.6
75	Re	185	—	37.40
		187	—	62.60
76	Os	184	0.02—0.018	0.020
		186	1.67—1.59	1.58
		187	1.67—1.60	1.6
		188	13.27—13.15	13.3
		189	16.21—16.08	16.1
		190	26.42—26.15	26.4
		192	41.21—40.96	41.0
77	Ir	191	—	37.3
		193	—	62.7
78	Pt	190	0.0127—0.012	0.010
		192	0.78—0.78	0.79
		194	32.9—32.8	32.9
		195	33.8—33.7	33.8
		196	25.4—25.2	25.3
		198	7.23—7.19	7.2
79	Au	197	—	100
80	Hg	196	0.16—0.147	0.2
		198	10.12—10.02	10.1
		199	17.01—16.83	17.0
		200	23.21—23.07	23.1
		201	13.27—13.12	13.2
		202	29.81—29.64	29.6
		204	6.85—6.69	6.8

续上表

原子序数	元素	质量数	组成变化范围(%)	暂定平均值(%)
81	Tl	203		29.524
		205		70.476
82	Pb	204	1.65—1.04	1.4
		206	27.48—20.84	24.1
		207	23.65—17.62	22.1
		208	56.21—51.28	52.4
83	Bi	209	—	100
84	Po	—	—	—
85	At	—	—	—
86	Rn	—	—	—
87	Fr	—	—	—
88	Ra	—	—	—
89	Ac	—	—	—
90	Th	232	—	100
91	Pa	—	—	—
92	U	234	0.0059—0.0050	0.005
		235	0.7202—0.7198	0.720
		238	99.2752—99.2739	99.275
93	Np	237	—	—

10.2 元素和核素的宇宙丰度^[2]

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁶	lgM(H=10 ¹²)		
H	1	1	3.18×10 ¹⁰	12.00	3.18×10 ¹⁰	—
		2	—	—	5.2×10 ⁵	U, x
He	2	3	2.21×10 ⁹	10.84	~3.7×10 ⁵	U, H, x
		4	—	—	2.21×10 ⁷	U, H

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁴	lgM(H=10 ¹²)		
Li	3	6	49.5	3.19	3.67	x
		7	—	—	45.8	U, x
Be	4	9	0.81	1.41	0.81	x
		10	—	—	—	—
B	5	10	350	4.04	68.7	x
		11	—	—	281.3	x
C	6	12	1.18×10 ⁷	8.57	1.17×10 ⁷	He
		13	—	—	1.31×10 ³	N
N	7	14	3.74×10 ⁶	8.07	3.63×10 ⁶	H
		15	—	—	1.33×10 ⁶	N
O	8	16	2.15×10 ⁷	8.83	2.14×10 ⁷	He
		17	—	—	8040	N
		18	—	—	4.38×10 ⁶	N, He
F	9	19	2450	4.89	2450	H
Ne	10	20	3.44×10 ⁶	8.04	3.06×10 ⁶	C
		21	—	—	9290	He, N
		22	—	—	3.73×10 ³	He, N
Na	11	23	6.0×10 ⁴	6.28	6.0×10 ⁴	C
Mg	12	24	1.061×10 ⁴	7.52	8.35×10 ³	C
		25	—	—	1.07×10 ³	C
		26	—	—	1.19×10 ³	C
Al	13	27	8.5×10 ⁴	6.43	8.5×10 ³	C
Si	14	28	1.00×10 ⁵	7.50	9.22×10 ³	O, Si
		29	—	—	4.70×10 ⁴	O
		30	—	—	3.09×10 ⁴	O
P	15	31	9600	5.48	9600	O
S	16	32	5.0×10 ⁵	7.20	4.75×10 ⁵	O, Si
		33	—	—	3800	O, Si

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁶	lgM(H=10 ¹²)		
		34	—	—	2.11×10 ⁴	O, Si
		36	—	—	68	C, r
Cl	17	35	5700	5.25	4310	O, Si
		37	—	—	1390	O, Si
Ar	18	36	1.172×10 ³	6.57	9.87×10 ⁴	O, Si
		38	—	—	1.85×10 ⁴	O, Si
		40	—	—	~2C?	C, r
K	19	39	4200	5.12	3910	O, Si
		40	—	—	5.76	O, r
		41	—	—	289	O, Si
Ca	20	40	7.21×10 ⁴	6.36	6.99×10 ⁴	O, Si
		42	—	—	461	O, Si
		43	—	—	105	C
		44	—	—	1490	O, Si
		46	—	—	2.38	C, r
		48	—	—	133	C, r
Sc	21	45	35	3.04	35	C
Ti	22	46	2775	4.94	220	Si, e
		47	—	—	202	C
		48	—	—	2050	Si, e
		49	—	—	153	C
		50	—	—	148	C, e
V	23	50	262	3.92	0.63	C
		51	—	—	261	e
Cr	24	50	1.27×10 ⁴	5.60	547	Si, e
		52	—	—	1.06×10 ⁴	Si, e
		53	—	—	1210	Si, e
		54	—	—	302	e
Mn	25	55	9300	5.47	9300	Si, e

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁶	lgM(H=10 ¹²)		
Fe	26	54	8.3×10 ⁴	7.42	4.83×10 ⁴	Si, e
		56	—	—	7.61×10 ⁴	Si, e
		57	—	—	1.82×10 ⁴	e
		58	—	—	2740	e
Co	27	59	2210	4.84	2210	e
Ni	28	58	4.80×10 ⁴	6.18	3.26×10 ⁴	e
		60	—	—	1.26×10 ⁴	e
		61	—	—	571	e
		62	—	—	1760	C
		64	—	—	518	C
Cu	29	63	540	4.23	373	e
		65	—	—	167	C
Zn	30	64	1244	4.59	608	e
		66	—	—	346	e
		67	—	—	51.1	C
		68	—	—	231	C
		70	—	—	7.71	C
Ga	31	69	48	3.18	29.0	e
		71	—	—	19.0	C
Ge	32	70	115	3.56	23.6	e
		72	—	—	31.5	e
		73	—	—	8.92	C
		74	—	—	42.0	e
		76	—	—	8.92	C
As	33	75	6.6	2.32	6.6	s, r
Se	34	74	67.2	3.33	0.58	p
		76	—	—	6.06	s
		77	—	—	5.09	s, r
		78	—	—	15.8	s, r
		80	—	—	33.5	s, r
		82	—	—	6.18	r

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			$\text{Si} = 10^6$	$\lg M(\text{H} = 10^{12})$		
Br	35	79	15.5	2.63	6.82	s, r
		81	—	—	6.68	s, r
Kr	36	78	46.8	3.17	0.166	p
		80	—	—	1.06	s, p
		82	—	—	5.41	s
		83	—	—	5.41	s, r
		84	—	—	26.6	s, r
		86	—	—	8.13	r
Rb	37	85	5.88	2.27	4.16	s, r
		87	—	—	1.72	r
Sr	38	84	26.9	2.93	0.151	p
		86	—	—	2.65	s
		87	—	—	1.77	s
		88	—	—	22.2	s, r
Y	39	89	4.8	2.18	4.8	s, r
Zr	40	90	28	2.95	14.4	s, r
		91	—	—	3.14	s, r
		92	—	—	4.79	s, r
		94	—	—	4.87	s, r
		96	—	—	0.784	r
Nb	41	93	1.4	1.64	1.4	s, r
Mo	42	92	4.0	2.10	0.634	p
		94	—	—	0.362	p
		95	—	—	0.629	s, r
		96	—	—	0.661	s
		97	—	—	0.378	s, r
		98	—	—	0.951	s, r
		100	—	—	0.385	r
Ru	44	96	1.9	1.78	0.105	p
		98	—	—	0.0355	p

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁶	lgM(H=10 ¹²)		
Ru		99	—	—	0.242	s, r
		100	—	—	0.240	s
		101	—	—	0.324	s, r
		102	—	—	0.601	s, r
		104	—	—	0.353	r
Rh	45	103	0.4	1.10	0.4	s, r
Pd	46	102	1.3	1.61	0.0125	p
		104	—	—	0.143	s
		105	—	—	0.289	s, r
		106	—	—	0.355	s, r
		108	—	—	0.347	s, r
		110	—	—	0.154	r
Ag	47	107	0.45	1.15	0.231	s, r
		109	—	—	0.219	s, r
Cd	48	106	1.48	1.67	0.0180	p
		108	—	—	0.0130	p
		110	—	—	0.124	s
		111	—	—	0.189	s, r
		112	—	—	0.356	s, r
		113	—	—	0.181	s, r
		114	—	—	0.427	s, r
		116	—	—	0.112	r
In	49	113	0.189	0.78	0.008	p, s
		115	—	—	0.181	s, r
Sn	50	112	3.6	2.05	0.0346	p
		114	—	—	0.0238	p
		115	—	—	0.0126	p, s
		116	—	—	0.515	s
		117	—	—	0.274	s, r
		118	—	—	0.865	s, r
		119	—	—	0.309	s, r

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁶	lgM(H=10 ¹²)		
Sn		120	—	—	1.18	s, r
		122	—	—	0.170	r
		124	—	—	0.214	r
Sb	51	121	0.316	1.00	0.181	s, r
		123	—	—	0.135	s, r
Te	52	120	6.42	2.31	0.0057	p
		122	—	—	0.158	s
		123	—	—	0.056	s
		124	—	—	0.296	s
		125	—	—	0.449	s, r
		126	—	—	1.20	s, r
		128	—	—	2.04	r
		130	—	—	2.21	r
I	53	127	1.09	1.54	1.09	s, r
Xe	54	124	5.38	2.23	0.00678	p
		126	—	—	0.00619	p
		128	—	—	0.117	s
		129	—	—	1.48	s, r
		130	—	—	0.229	s
		131	—	—	1.15	s, r
		132	—	—	1.40	s, r
		134	—	—	0.547	r
		136	—	—	0.451	r
Cs	55	133	0.387	1.09	0.387	s, r
Ba	56	130	4.8	2.18	0.00485	p
		132	—	—	0.00466	p
		134	—	—	0.116	s
		135	—	—	0.316	s, r
		136	—	—	0.375	s
		137	—	—	0.543	s, r
		138	—	—	3.44	s, r

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁵	lgM(H=10 ¹²)		
La	57	138	0.445	1.15	0.00041	p
		139	—	—	0.445	s, r
Ce	58	136	1.18	1.57	0.00228	p
		138	—	—	0.00295	p
		140	—	—	1.04	s, r
		142	—	—	0.131	r
Pr	59	141	0.149	0.67	0.149	s, r
Nd	60	142	0.78	1.39	0.211	s
		143	—	—	0.0949	s, r
		144	—	—	0.186	s, r
		145	—	—	0.0647	s, r
		146	—	—	0.134	s, r
		148	—	—	0.0447	r
		150	—	—	0.0438	r
Sm	62	144	0.226	0.85	0.00698	p
		147	—	—	0.0349	s, r
		148	—	—	0.0254	s
		149	—	—	0.0313	s, r
		150	—	—	0.0168	s
		152	—	—	0.0604	r
		154	—	—	0.0513	r
Eu	63	151	0.085	0.43	0.0406	s, r
		153	—	—	0.0444	s, r
Gd	64	152	0.297	0.97	0.000594	p
		154	—	—	0.00639	s
		155	—	—	0.0437	s, r
		156	—	—	0.0608	s, r
		157	—	—	0.0466	s, r
		158	—	—	0.0739	s, r
		160	—	—	0.0650	r
Tb	65	159	0.055	0.24	0.055	s, r

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁶	lgM(H=10 ¹²)		
Dy	66	156	0.36	1.05	0.000189	p
		158	—	—	0.000325	p
		160	—	—	0.00826	s
		161	—	—	0.0680	s, r
		162	—	—	0.0919	s, r
		163	—	—	0.0899	s, r
		164	—	—	0.101	s, r
Ho	67	165	0.079	0.40	0.079	s, r
Er	68	162	0.225	0.85	0.000306	p
		164	—	—	0.00351	p, s
		166	—	—	0.0752	s, r
		167	—	—	0.0516	s, r
		168	—	—	0.0609	s, r
		170	—	—	0.0335	r
Tm	69	169	0.034	0.03	0.034	s, r
Yb	70	168	0.216	0.83	0.000292	p
		170	—	—	0.00654	s
		171	—	—	0.0309	s, r
		172	—	—	0.0471	s, r
		173	—	—	0.0348	s, r
		174	—	—	0.0688	s, r
		176	—	—	0.0275	r
Lu	71	175	0.036	0.05	0.0351	s, r
		176	—	—	0.00108	s
Hf	72	174	0.21	0.82	0.00038	p
		176	—	—	0.0109	s
		177	—	—	0.0389	s, r
		178	—	—	0.0570	s, r
		179	—	—	0.0289	s, r
		180	—	—	0.0740	s, r

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ⁶	lgM(H=10 ¹²)		
Ta	73	180	0.021	-0.18	0.00000258	p
		181	—	—	0.0210	s, r
W	74	180	0.16	0.70	0.000216	p
		182	—	—	0.0422	s, r
		183	—	—	0.0230	s, r
		184	—	—	0.0490	s, r
		186	—	—	0.0454	r
Re	75	185	0.053	0.22	0.0185	s, r
		187	—	—	0.0341	s, r
Os	76	184	0.75	1.37	0.000135	p
		186	—	—	0.00968	s
		187	—	—	0.0088	s
		188	—	—	0.0998	s, r
		189	—	—	0.121	s, r
		190	—	—	0.198	s, r
		192	—	—	0.308	r
Ir	77	191	0.717	1.35	0.267	s, r
		193	—	—	0.450	s, r
Pt	78	190	1.4	1.64	0.000178	p
		192	—	—	0.0109	s
		194	—	—	0.461	s, r
		195	—	—	0.473	s, r
		196	—	—	0.354	s, r
		198	—	—	0.101	r
Au	79	197	0.202	0.80	0.202	s, r
Hg	80	196	0.4	1.10	0.000584	p
		198	—	—	0.0408	s
		199	—	—	0.0674	s, r
		200	—	—	0.0925	s, r
		201	—	—	0.0529	s, r

续上表

元素	Z	A	元 素 丰 度		核素丰度	合成过程
			Si = 10 ³	lgM(H=10 ¹²)		
Hg		202	—	—	0.119	s, r
		204	—	—	0.0274	r
Tl	81	203	0.192	0.78	0.0567	s, r
		205	—	—	0.135	s, r
Pb	82	204	4	2.10	0.0788	s
		206	—	—	0.753	s, r
		207	—	—	0.824	s, r
		208	—	—	2.34	s, r
Bi	83	209	0.143	0.65	0.143	s, r
Th	90	232	0.058	0.26	0.058	r
U	92	235	0.0262	-0.08	0.0063	r
		238	—	—	0.0199	r

说明：在合成核的过程栏，U——原始宇宙膨胀时形成；H——氢燃烧；N——新星爆发；He——氦燃烧；C——碳燃烧；O——氧燃烧；Si——硅燃烧。

10.3 Bigeleisen-Mayer 函数^[3]

$$G = \frac{1}{2} - \frac{1}{u} + \frac{1}{e^u - 1}$$

$$u = \frac{hc\omega}{kT}$$

u	G	$\Delta G / \Delta u$	u	G	$\Delta G / \Delta u$
0.30	0.00000	—	0.50	0.04150	0.0824
0.05	0.004165	—	0.55	0.04561	0.0822
0.10	0.008415	—	0.60	0.04970	0.0818
0.15	0.01265	—	0.65	0.05379	0.0818
0.20	0.01671	—	0.70	0.05787	0.0816
0.25	0.02075	—	0.75	0.06193	0.0812
0.30	0.02496	—	0.80	0.06597	0.0808
0.35	0.02910	—	0.85	0.06999	0.0804
0.40	0.03326	0.0832	0.90	0.07401	0.0804
0.45	0.03738	0.0824	0.95	0.07800	0.0798

续上表

u	G	$\Delta G/\Delta u$	u	G	$\Delta G/\Delta u$
1.00	0.08198	0.0796	3.25	0.23264	0.0530
1.05	0.08593	0.0790	3.30	0.23526	0.0524
1.10	0.08987	0.0788	3.35	0.23785	0.0518
1.15	0.09378	0.0782	3.40	0.24041	0.0512
1.20	0.09768	0.0780	3.45	0.24294	0.0506
1.25	0.10155	0.0774	3.50	0.24544	0.0500
1.30	0.10540	0.0770	3.55	0.24790	0.0492
1.35	0.10922	0.0764	3.60	0.25032	0.0484
1.40	0.11302	0.0760	3.65	0.25271	0.0478
1.45	0.11680	0.0756	3.70	0.25508	0.0474
1.50	0.12055	0.0760	3.75	0.25741	0.0466
1.55	0.12428	0.0746	3.80	0.25972	0.0462
1.60	0.12797	0.0738	3.85	0.26200	0.0456
1.65	0.13164	0.0734	3.90	0.26425	0.0450
1.70	0.13528	0.0728	3.95	0.26647	0.0444
1.75	0.13889	0.0722	4.00	0.26866	0.0438
1.80	0.14247	0.0716	4.05	0.27082	0.0432
1.85	0.14603	0.0712	4.10	0.27295	0.0426
1.90	0.14955	0.0704	4.15	0.27505	0.0420
1.95	0.15305	0.0700	4.20	0.27712	0.0414
2.00	0.15652	0.0694	4.25	0.27919	0.0408
2.05	0.15996	0.0688	4.30	0.28119	0.0402
2.10	0.16335	0.0678	4.35	0.28318	0.0398
2.15	0.16672	0.0674	4.40	0.28515	0.0394
2.20	0.17006	0.0668	4.45	0.28709	0.0388
2.25	0.17337	0.0662	4.50	0.28901	0.0384
2.30	0.17665	0.0654	4.55	0.29090	0.0378
2.35	0.17989	0.0648	4.60	0.29276	0.0372
2.40	0.18310	0.0642	4.65	0.29460	0.0368
2.45	0.18628	0.0636	4.70	0.29641	0.0362
2.50	0.18943	0.0630	4.75	0.29820	0.0358
2.55	0.19253	0.0620	4.80	0.29997	0.0354
2.60	0.19561	0.0616	4.85	0.30172	0.0350
2.65	0.19866	0.0610	4.90	0.30343	0.0342
2.70	0.20168	0.0604	4.95	0.30512	0.0338
2.75	0.20465	0.0594	5.00	0.30679	0.0334
2.80	0.20761	0.0592	5.05	0.30844	0.0330
2.85	0.21051	0.0580	5.10	0.31007	0.0326
2.90	0.21339	0.0576	5.15	0.31168	0.0322
2.95	0.21625	0.0572	5.20	0.31327	0.0318
3.00	0.21906	0.0562	5.25	0.31484	0.0314
3.05	0.22184	0.0556	5.30	0.31638	0.0308
3.10	0.22459	0.0550	5.35	0.31790	0.0304
3.15	0.22731	0.0544	5.40	0.31940	0.0300
3.20	0.22999	0.0536	5.45	0.32088	0.0296

续上表

α	G	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	G	$\Delta G/\Delta \alpha$
5.50	0.32234	0.0292	9.50	0.39481	0.0111
5.55	0.32378	0.0288	9.60	0.39590	0.0109
5.60	0.32520	0.0284	9.70	0.39697	0.0107
5.65	0.32660	0.0280	9.80	0.39802	0.0105
5.70	0.32798	0.0276	9.90	0.39904	0.0102
5.75	0.32934	0.0272	10.00	0.40005	0.0101
5.80	0.33068	0.0268	10.10	0.40103	0.0098
5.85	0.33200	0.0264	10.20	0.40200	0.0097
5.90	0.33330	0.0260	10.30	0.40294	0.0094
5.95	0.33458	0.0256	10.40	0.40388	0.0094
6.00	0.33583	0.0250	10.50	0.40479	0.0091
6.10	0.33831	0.0252	10.60	0.40568	0.0089
6.20	0.34075	0.0244	10.70	0.40656	0.0088
6.30	0.34311	0.0236	10.80	0.40743	0.0087
6.40	0.34541	0.0230	10.90	0.40828	0.0085
6.50	0.34766	0.0225	11.00	0.40911	0.0083
6.60	0.34984	0.0218	11.10	0.40993	0.0082
6.70	0.35198	0.0214	11.20	0.41072	0.0079
6.80	0.35406	0.0208	11.30	0.41151	0.0079
6.90	0.35608	0.0202	11.40	0.41229	0.0078
7.00	0.35805	0.0197	11.50	0.41305	0.0076
7.10	0.35998	0.0193	11.60	0.41380	0.0075
7.20	0.36186	0.0188	11.70	0.41454	0.0074
7.30	0.36369	0.0183	11.80	0.41526	0.0072
7.40	0.36547	0.0178	11.90	0.41598	0.0072
7.50	0.36722	0.0175	12.00	0.41668	0.0070
7.60	0.36892	0.0170	12.10	0.41736	0.0068
7.70	0.37058	0.0166	12.20	0.41803	0.0067
7.80	0.37220	0.0162	12.30	0.41870	0.0067
7.90	0.37379	0.0159	12.40	0.41935	0.0065
8.00	0.37534	0.0155	12.50	0.42000	0.0065
8.10	0.37684	0.0150	12.60	0.42063	0.0063
8.20	0.37832	0.0148	12.70	0.42126	0.0063
8.30	0.37977	0.0145	12.80	0.42187	0.0061
8.40	0.38117	0.0140	12.90	0.42248	0.0061
8.50	0.38255	0.0138	13.00	0.42308	0.0060
8.60	0.38390	0.0135	13.10	0.42366	0.0058
8.70	0.38523	0.0133	13.20	0.42424	0.0058
8.80	0.38651	0.0128	13.30	0.42481	0.0057
8.90	0.38778	0.0127	13.40	0.42537	0.0056
9.00	0.38901	0.0123	13.50	0.42593	0.0056
9.10	0.39022	0.0121	13.60	0.42647	0.0054
9.20	0.39140	0.0118	13.70	0.42701	0.0054
9.30	0.39256	0.0116	13.80	0.42754	0.0053
9.40	0.39370	0.0114	13.90	0.42806	0.0052

续上表

u	G	$\Delta G/\Delta u$	u	G	$\Delta G/\Delta u$
14.00	0.42857	0.0051	18.50	0.44595	0.0030
14.10	0.42908	0.0051	18.60	0.44624	0.0029
14.20	0.42958	0.0050	18.70	0.44652	0.0028
14.30	0.43007	0.0049	18.80	0.44681	0.0029
14.40	0.43056	0.0049	18.90	0.44709	0.0028
14.50	0.43103	0.0047	19.00	0.44737	0.0028
14.60	0.43151	0.0048	19.10	0.44764	0.0027
14.70	0.43197	0.0046	19.20	0.44792	0.0028
14.80	0.43243	0.0046	19.30	0.44819	0.0027
14.90	0.43289	0.0046	19.40	0.44845	0.0026
15.00	0.43333	0.0044	19.50	0.44872	0.0027
15.10	0.43377	0.0044	19.60	0.44898	0.0026
15.20	0.43421	0.0044	19.70	0.44924	0.0026
15.30	0.43464	0.0043	19.80	0.44949	0.0025
15.40	0.43506	0.0042	19.90	0.44975	0.0026
15.50	0.43548	0.0042	20.00	0.45000	0.0025
15.60	0.43590	0.0042	20.10	0.45025	0.0025
15.70	0.43631	0.0041	20.20	0.45050	0.0025
15.80	0.43671	0.0040	20.30	0.45074	0.0024
15.90	0.43711	0.0040	20.40	0.45098	0.0024
16.00	0.43750	0.0039	20.50	0.45122	0.0024
16.10	0.43789	0.0039	20.60	0.45146	0.0024
16.20	0.43827	0.0038	20.70	0.45169	0.0023
16.30	0.43865	0.0038	20.80	0.45192	0.0023
16.40	0.43902	0.0037	20.90	0.45215	0.0023
16.50	0.43939	0.0037	21.00	0.45238	0.0023
16.60	0.43976	0.0037	21.10	0.45261	0.0023
16.70	0.44012	0.0036	21.20	0.45283	0.0022
16.80	0.44048	0.0036	21.30	0.45305	0.0022
16.90	0.44083	0.0035	21.40	0.45327	0.0022
17.00	0.44118	0.0035	21.50	0.45349	0.0022
17.10	0.44152	0.0034	21.60	0.45370	0.0021
17.20	0.44186	0.0034	21.70	0.45392	0.0022
17.30	0.44220	0.0034	21.80	0.45413	0.0021
17.40	0.44253	0.0033	21.90	0.45534	0.0021
17.50	0.44286	0.0033	22.00	0.45455	0.0021
17.60	0.44318	0.0032	22.10	0.45475	0.0020
17.70	0.44350	0.0032	22.20	0.45494	0.0020
17.80	0.44382	0.0032	22.30	0.45516	0.0021
17.90	0.44413	0.0031	22.40	0.45536	0.0020
18.00	0.44444	0.0031	22.50	0.45556	0.0020
18.10	0.44475	0.0031	22.60	0.45575	0.0019
18.20	0.44505	0.0030	22.70	0.45595	0.0020
18.30	0.44536	0.0031	22.80	0.45614	0.0019
18.40	0.44565	0.0029	22.90	0.45633	0.0019

续上表

u	G	$\Delta G/\Delta u$	u	G	$\Delta G/\Delta u$
23.00	0.45652	0.0019	24.00	0.45833	0.0017
23.10	0.45671	0.0019	24.10	0.45851	0.0018
23.20	0.45690	0.0019	24.20	0.45868	0.0017
23.30	0.45708	0.0018	24.30	0.45885	0.0017
23.40	0.45726	0.0018	24.40	0.45902	0.0017
23.50	0.45745	0.0019	24.50	0.45918	0.0016
23.60	0.45763	0.0018	24.60	0.45935	0.0017
23.70	0.45781	0.0018	24.70	0.45951	0.0016
23.80	0.45798	0.0017	24.80	0.45968	0.0017
23.90	0.45816	0.0018	24.90	0.45984	0.0016
			25.00	0.46000	0.0016

10.4 若干同位素分子的简化配分函数比

10.4.1 氢和水分子 (Q^*/Q)^[4]

分子对	温度 $T(K)$				
	273.1	298.1	400	500	600
HD/H ₂	7.6282	6.7366	4.7672	3.8941	3.4030
D ₂ /HD	2.4017	2.0704	1.3715	1.0752	0.9154
(D ₂ /H ₂) ^{1/2}	4.2803	3.7346	2.5570	2.0462	1.7650
HT/H ₂	12.496	10.537	6.5542	4.9642	4.1258
T ₂ /HT	5.1548	4.1182	2.2041	1.5298	1.2003
(T ₂ /H ₂) ^{1/2}	8.0260	6.5872	3.8008	2.7558	2.2254
DT/D ₂	3.6482	3.4426	2.9246	2.6652	2.5034
T ₂ /DT	0.9617	0.9020	0.7545	0.6799	0.6346
(T ₂ /D ₂) ^{1/2}	1.8731	1.7622	1.4855	1.3462	1.2605
HDO/H ₂ O	32.7400	24.9460	11.7240	7.5602	5.6614
D ₂ O/HDO	8.3185	6.3065	2.9282	1.8791	1.4044
(D ₂ O/H ₂ O) ^{1/2}	16.467	12.518	5.8504	3.7648	2.8222
HTO/H ₂ O	95.507	65.266	22.681	12.281	8.2027
T ₂ O/HTO	28.575	19.085	6.2523	3.2871	2.1593
(T ₂ O/H ₂ O) ^{1/2}	52.241	35.293	11.908	6.3535	4.1603
DTO/D ₂ O	5.9628	5.3294	3.9068	3.2674	2.9088
T ₂ O/DTO	1.6805	1.4857	1.0573	0.8696	0.7658
(T ₂ O/D ₂ O) ^{1/2}	3.1656	2.8138	2.0324	1.6857	1.4925

10.4.2 氢交换 (Q^*/Q')^[4]

$T(K)$	$\frac{DCl}{HCl}$	$\frac{DBr}{HBr}$	$\frac{DI}{HI}$	$\frac{LiD}{LiH}$	$\frac{NaD}{NaH}$	$\frac{KD}{KH}$
273.1	6.3726	5.1278	4.0172	1.8604	1.6908	1.5047
298.1	5.3059	4.3454	3.4744	1.7287	1.5819	1.4248
400	3.1881	2.7445	2.3236	1.4151	1.3271	1.2377
500	2.3695	2.1013	1.8434	1.2700	1.2105	1.1524
600	1.9493	1.7652	1.5873	1.1891	1.1463	1.1055

10.4.3 氮和氧交换^[4]

(1) 氮交换 (Q^*/Q')

$T(K)$	$\frac{^{15}NH_3^+}{^{14}NH_3^+}$	$\left(\frac{^{15}N_2}{^{14}N_2}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{^{15}NH_3}{^{14}NH_3}$	$\frac{^{15}NO}{^{14}NO}$	$\frac{HC^{15}N}{HC^{14}N}$	$\frac{C^{15}N^-}{C^{14}N^-}$
273.1	1.1184	1.0908	1.0768	1.073 ₂	1.0736	1.0718
298.1	1.1059	1.0814	1.0688	1.065 ₂	1.0655	1.0641
400	1.0721	1.0558	1.0472	1.044 ₂	1.0439	1.0433
500	1.0530	1.0410	1.0350	1.031 ₂	1.0316	1.0315
600	1.0409	1.0311	1.0271	1.023 ₂	1.0238	1.0239

(2) 氧交换 (Q^*/Q')^[4]

$T(K)$	$\left(\frac{C^{18}O_2}{C^{16}O_2}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{C^{18}O}{C^{16}O}$	$\left(\frac{C^{18}O_2^{+}}{C^{16}O_2^{+}}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{S^{18}O_2^{+}}{S^{16}O_2^{+}}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{S^{18}O_2}{S^{16}O_2}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{D_2^{18}O}{D_2^{16}O}$	$\left(\frac{^{18}O_2}{^{16}O_2}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{H_2^{18}O}{H_2^{16}O}$	$\left(\frac{Cl^{18}O_2}{Cl^{16}O_2}\right)^{\frac{1}{2}}$
273.1	1.1331	1.1181	1.1090	1.1073	1.1017	1.0974	1.0923	1.0741	1.0717
298.1	1.1172	1.1053	1.0945	1.0924	1.0888	1.0872	1.0818	1.0667	1.0621
400	1.0750	1.0714	1.0576	1.0557	1.0551	1.0594	1.0533	1.0465	1.0375
500	1.0525	1.0518	1.0388	1.0370	1.0376	1.0437	1.0374	1.0350	1.0251
600	1.0387	1.0390	1.0279	1.0261	1.0271	1.0336	1.0274	1.0275	1.0179

(3) 氮和氧交换 $\left(\frac{S_2}{S_1} f\right)^{10}$

	T(K)						
	100	200	273.1	298.1	400	600	800
$\frac{^{15}\text{NO}}{^{14}\text{NO}}$	1.25014	1.10805	1.07285	1.06494	1.04335	1.02339	1.01443
$\frac{^{15}\text{NO}_2}{^{14}\text{NO}_2}$	1.45859	1.18064	1.11653	1.10254	1.06546	1.03338	1.01997
$\frac{^{15}\text{NO}_2^-}{^{14}\text{NO}_2^-}$	1.38678	1.15183	1.09672	1.08469	1.05301	1.02627	1.01547
$\frac{^{15}\text{NO}_2^+}{^{14}\text{NO}_2^+}$	1.66673	1.25085	1.16239	1.14356	1.09422	1.05099	1.03186
$\frac{^{15}\text{NOF}}{^{14}\text{NOF}}$	1.38186	1.15070	1.09736	1.08578	1.05521	1.02866	1.01737
$\frac{^{15}\text{NOCl}}{^{14}\text{NOCl}}$	1.35435	1.13901	1.08972	1.07906	1.05092	1.02645	1.01603
$\frac{^{15}\text{NOBr}}{^{14}\text{NOBr}}$	1.35390	1.13806	1.08902	1.07843	1.05052	1.02626	1.01592
$\frac{\text{cis-HO}^{15}\text{NO}}{\text{cis-HO}^{14}\text{NO}}$	1.39371	1.15366	1.09827	1.08626	1.05469	1.02774	1.01657
$\frac{\text{trans-HO}^{15}\text{NO}}{\text{trans-HO}^{14}\text{NO}}$	1.40568	1.15863	1.10171	1.08937	1.05689	1.02902	1.01740
$\frac{^{15}\text{NO}_3^-}{^{14}\text{NO}_3^-}$	1.76012	1.27597	1.17249	1.15045	1.09334	1.04603	1.02708
$\frac{^{15}\text{NO}_2\text{F}}{^{14}\text{NO}_2\text{F}}$	1.75302	1.27378	1.17209	1.15051	1.09461	1.04777	1.02852
$\frac{^{15}\text{NO}_2\text{Cl}}{^{14}\text{NO}_2\text{Cl}}$	1.69267	1.25159	1.15763	1.13770	1.08616	1.04318	1.02566
$\frac{\text{HO}^{15}\text{NO}_2}{\text{HO}^{14}\text{NO}_2}$	1.81861	1.29734	1.18726	1.16383	1.10293	1.05175	1.03079
$\frac{\text{FO}^{15}\text{NO}_2}{\text{FO}^{14}\text{NO}_2}$	1.73090	1.26523	1.16652	1.14560	1.09144	1.04611	1.02751
$\frac{\text{N}^{18}\text{O}}{\text{N}^{16}\text{O}}$	1.38919	1.16301	1.10901	1.09699	1.06438	1.03454	1.02126
$\frac{\text{N}^{18}\text{O}^{18}\text{O}}{\text{N}^{16}\text{O}_2}$	1.41372	1.16176	1.10335	1.09064	1.05717	1.02869	1.01703

	T(K)						
	100	200	273.1	298.1	400	600	800
$\frac{N^{16}O^{18}O^-}{N^{17}O_2^-}$	1.38263	1.14821	1.09362	1.08178	1.05083	1.02502	1.01469
$\frac{N^{16}O^{18}O^+}{N^{16}O_2^+}$	1.55960	1.21678	1.14014	1.12353	1.07962	1.04146	1.02521
$\frac{N^{18}OF}{N^{16}OF}$	1.48909	1.19077	1.12387	1.10938	1.07100	1.03725	1.02269
$\frac{N^{18}OCl}{N^{16}OCl}$	1.43663	1.17129	1.11181	1.09887	1.06443	1.03389	1.02065
$\frac{N^{18}OBr}{N^{16}OBr}$	1.42546	1.16764	1.10974	1.09712	1.06343	1.03344	1.0239
$\frac{cis-H^{18}ON^{16}O}{cis-H^{16}ON^{16}O}$	1.41497	1.15853	1.13042	1.08799	1.05576	1.02886	1.01772
$\frac{cis-H^{16}ON^{18}O}{cis-H^{16}ON^{16}O}$	1.42294	1.16292	1.10384	1.09110	1.05769	1.02924	1.01746
$\frac{trans-H^{18}ON^{16}O}{trans-H^{16}ON^{16}O}$	1.35179	1.13473	1.08553	1.07504	1.04787	1.02515	1.01564
$\frac{trans-H^{16}ON^{18}O}{trans-H^{16}ON^{16}O}$	1.43910	1.17004	1.10914	1.09598	1.06135	1.03150	1.01894
$\frac{N^{15}O_2^{18}O^-}{N^{17}O_2^-}$	1.47960	1.17568	1.10817	1.09384	1.05714	1.02757	1.01605
$\frac{N^{15}O^{18}O_2^-}{N^{17}O_2^-}$	1.54805	1.20187	1.12621	1.11011	1.06848	1.03401	1.02011
$\frac{N^{16}O^{18}OCl}{N^{16}O_2Cl}$	1.49205	1.18011	1.11252	1.09816	1.06104	1.03029	1.01789
$\frac{H^{18}ON^{16}O_2}{H^{16}ON^{16}O_2}$	1.44004	1.16077	1.10014	1.08742	1.05497	1.02840	1.01749
$\frac{H^{16}ON^{16}O^{18}O}{H^{16}ON^{16}O_2}$	1.50333	1.18413	1.11396	1.09909	1.06090	1.02981	1.01750
$\frac{F^{18}ON^{16}O_2}{F^{18}ON^{16}O_2}$	1.52374	1.18137	1.10880	1.09372	1.05584	1.02636	1.01520
$\frac{F^{16}ON^{16}O^{18}O}{F^{16}ON^{16}O_2}$	1.52385	1.19107	1.11918	1.10392	1.06452	1.03197	1.01887

10.4.4 碳和硼交换^[4]

(1) 碳交换 (Q^*/Q')

$T(K)$	$\frac{^{13}\text{CO}_2}{^{12}\text{CO}_2}$	$\frac{^{13}\text{CO}_2}{^{12}\text{CO}_2}$	$\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$	$\frac{\text{H}^{13}\text{CN}}{\text{H}^{12}\text{CN}}$	$\frac{^{13}\text{CO}}{^{12}\text{CO}}$	$\frac{^{13}\text{CN}^-}{^{12}\text{CN}^-}$
273.1	1.2358	1.2169	1.2081	1.1358	1.1086	1.0980
298.1	1.2057	1.1909	1.1786	1.1206	1.0970	1.0875
400	1.1274	1.1233	1.1077	1.0802	1.0659	1.0589
500	1.0870	1.0877	1.0722	1.0581	1.0479	1.0427
600	1.0629	1.0656	1.0516	1.0441	1.0360	1.0323

(2) 硼交换 (Q^*/Q')

$T(K)$	$\frac{^{11}\text{BF}_3}{^{10}\text{BF}_3}$	$\frac{^{11}\text{BCl}_3(l)}{^{10}\text{BCl}_3(l)}$	$\frac{^{11}\text{BCl}_3(g)}{^{10}\text{BCl}_3(g)}$	$\frac{^{11}\text{BBr}_3(l)}{^{10}\text{BBr}_3(l)}$
273.1	1.2727	1.1739	1.1567	1.1441
298.1	1.2374	1.1497	1.1350	1.1234
400	1.1471	1.0891	1.0805	1.0724
500	1.1005	1.0591	1.0536	1.0477
600	1.0728	1.0420	1.0380	1.0336

10.5 蒸气压同位素效应^[6,7]

10.5.1 元素

(1) 氢

$$\lg P(\text{mmHg}) = A + B/T + CT$$

同 位 素	聚集态	A	B	C
$n\text{-H}_2$ (75% $o\text{-H}_2$)	1 s	4.66687 4.56488	-44.9569 -47.2059	0.020537 0.03939
$c\text{-H}_2$ (20.4K) (0.21% $o\text{-H}_2$)	1 s	4.64392 4.62438	-44.3450 -47.0172	0.02093 0.03635
$o\text{-H}_2$	1	4.65009	-45.0439	0.021168

同位素	聚集态	A	B	C
$n\text{-D}_2$	I	4.7312	-58.4619	0.02671
(66.67% $\alpha\text{-D}_2$)	s	5.1626	-68.0782	0.03110
$\alpha\text{-D}_2$ (20.4K)	I	4.7367	-58.4440	0.02670
(97.8% $\alpha\text{-D}_2$)	s	5.1625	-67.9119	0.03102
HD	I	5.04964	-55.2495	0.01479
	s	4.70260	-56.7154	0.04101
T_2	I	6.0334	-78.925	0.00020 ⁹⁾

$$1) \times (T - 25)^2$$

(2) 氦

T(K)	$p(\text{mmHg})$		$\frac{p_3\text{He}}{p_4\text{He}}$	T(K)	$P(\text{mmHg})$		$\frac{p_3\text{He}}{p_4\text{He}}$
	^4He	^3He			^4He	^3He	
1.0	0.12170	8.564	71.11	2.2	40.703	212.28	5.22
1.1	0.19956	13.384	44.68	2.3	51.266	248.52	4.85
1.2	0.63253	19.765	31.25	2.4	63.589	288.60	4.54
1.3	1.2220	27.913	22.84	2.5	77.793	332.71	4.28
1.4	2.1776	38.03	17.46	2.6	94.046	381.02	4.05
1.5	3.6336	50.30	13.84	2.7	112.438	433.73	3.86
1.6	5.7414	64.91	11.31	2.8	133.214	491.09	3.69
1.7	8.663	82.06	9.47	2.9	156.419	553.01	3.53
1.8	12.656	101.93	8.11	3.0	182.226	691.92	3.40
1.9	17.607	124.69	7.08	3.1	210.776	691.88	3.28
2.0	23.930	150.55	6.29	3.2	242.196	769.04	3.18
2.1	31.625	179.68	5.68	3.3	276.624	851.50	3.08

(3) 锂

$$\frac{P_{6\text{Li}}}{P_{7\text{Li}}} = 1.009 \pm 0.02 \quad (490-550^\circ\text{C})$$

(4) 氮

$$\lg\left(\frac{P_{14\text{N}_2}}{P_{14\text{N}^{15}\text{N}}}\right)_1 = \frac{0.3985}{T} - 3.43 \times 10^{-3} \quad (63-77\text{K})$$

$$\lg\left(\frac{P_{14\text{N}_2}}{P_{15\text{N}_2}}\right)_1 = \frac{0.7974}{T} - 6.91 \times 10^{-3} \quad (63-77\text{K})$$

(5) 氧

$$\ln\left(\frac{P_{^{16}\text{O}_2}}{P_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}}\right)_1 = \frac{75.380}{T^2} - 0.096 \quad (63-74\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{^{18}\text{O}_2}}{P_{^{18}\text{O}_1}}\right)_1 = \frac{150.760}{T^2} - 0.096 \quad (63-74\text{K})$$

(6) 氖

$$\ln P_{^{20}\text{Ne}} = 1149.5978797 - \frac{3771.2487076}{T} - 748.94223010 \ln T \\ + 29.231697944T - 0.19016757357T^2$$

$$\ln P_{^{22}\text{Ne}} = 14.696183722 - \frac{206.66156175}{T} - 409.760220078 \ln T \\ + 15.773017439T - 0.10122094714T^2 \quad (24-27\text{K})$$

(7) 氯

$$\ln\left(\frac{P_{^{35}\text{Cl}_2}}{P_{^{37}\text{Cl}_2}}\right)_1 = \frac{1.7736}{T} - 0.00723 \quad (198-231\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}}}{P_{^{37}\text{Cl}_2}}\right)_1 = \frac{1.1392}{T} - 0.003896 \quad (198-231\text{K})$$

(8) 氙

$$\ln\left(\frac{P_{^{36}\text{Xe}}}{P_{^{40}\text{Xe}}}\right)_1 = 0.0045 - 0.0065 \quad (84-85\text{K})$$

(9) 氩

$$\ln\left(\frac{P_{^{42}\text{Kr}}}{P_{^{84}\text{Kr}}}\right)_1 = 0.00047 \quad (120\text{K})$$

(10) 氦

$$\ln\left(\frac{P_{^{130}\text{Xe}}}{P_{^{136}\text{Xe}}}\right)_1 = 0.0001 \quad (165\text{K})$$

10.5.2 双原子分子

(1) CO

$$\ln\left(\frac{P_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}}}{P_{^{13}\text{C}^{16}\text{O}}}\right)_1 = \frac{78.2}{T^2} - \frac{0.394}{T} \quad (68-81\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}}}{P_{^{13}\text{C}^{18}\text{O}}}\right)_1 = \frac{82}{T^2} - \frac{0.36}{T} \quad (61-68\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{^{12}\text{C}^{18}\text{O}}}{P_{^{13}\text{C}^{18}\text{O}}}\right)_1 = \frac{58.5}{T^2} - \frac{0.304}{T} \quad (69-77\text{K})$$

$$\ln \left(\frac{P_{12C^{18}O}}{P_{12C^{16}O}} \right)_1 = \frac{63}{T^2} - \frac{0.31}{T} \quad (61-68K)$$

(2) NO

$$\lg \left(\frac{P_{14N^{14}O}}{P_{15N^{14}O}} \right)_1 = \frac{3.042}{T} - 13.53 \times 10^{-3} \quad (110-118K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{14N^{18}O}}{P_{14N^{16}O}} \right)_1 = \frac{4.399}{T} - 20.42 \times 10^{-3} \quad (110-118K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{14N^{14}O}}{P_{15N^{14}O}} \right)_1 = \frac{7.441}{T} - 33.95 \times 10^{-3} \quad (110-118K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{14N^{18}O}}{P_{14N^{16}O}} \right)_1 = \frac{2.200}{T} - 10.21 \times 10^{-3} \quad (110-118K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{14N^{18}O}}{P_{15N^{18}O}} \right)_1 = \frac{5.241}{T} - 23.74 \times 10^{-3} \quad (110-118K)$$

(3) 卤化氢

$$\lg \left(\frac{P_{HF}}{P_{DF}} \right)_1 = -\frac{55.63}{T} + 0.1713 \quad (240-290K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{HCl}}{P_{DCl}} \right)_1 = \frac{15.4}{T} - 0.075 \quad (160-201K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{HCl}}{P_{DCl}} \right)_2 = -\frac{57.7}{T} + 0.384 \quad (153-158K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{H^{35}Cl}}{P_{H^{37}Cl}} \right)_1 = \frac{1.2846}{T} - 0.0055 \quad (167-181K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{HBr}}{P_{DBr}} \right)_1 = \frac{10}{T} - 0.052 \quad (187-205K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{HBr}}{P_{DBr}} \right)_2 = 0.003 \quad (174-184K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{HI}}{P_{DI}} \right)_1 = -0.010 \quad (223-234K)$$

$$\lg \left(\frac{P_{HI}}{P_{DI}} \right)_2 = -0.012 \quad (191-208K)$$

10.5.3 多原子分子

(1) 氰化氢

$$\lg P = \frac{A}{T} + B + CT$$

分子	聚集态	A	B	C	T(K)
HCN	s	-943.642	1.42653	+0.016844	210—260
HCN	l	-1681.25	9.35845	-0.0028593	260—305
DCN	s	-1993.81	10.2580	-0.0017516	210—260
DCN	l	-1790.05	10.0954	-0.0041111	260—305
HC ¹³ N	s	-922.0	2.13604	+0.013670	210—260
HC ¹³ N	l	-2836.13	17.9479	-0.018835	260—305

(2) 硫化氢

$$\lg\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{D}_2\text{S}}}\right)_s = \frac{19.80}{T} - 0.1003 \quad (148-188\text{K})$$

$$\lg\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{D}_2\text{S}}}\right)_l = \frac{11.40}{T} - 0.0529 \quad (189-205\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{H}_2^{32}\text{S}}}{P_{\text{H}_2^{34}\text{S}}}\right)_l = 0.001 - 0.0008 \quad (213\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{(\text{CH}_3)_2\text{SO}}}{P_{(\text{CD}_3)_2\text{SO}}}\right)_l = \frac{43454.6}{T^2} - \frac{219.449}{T} + 0.25996 \quad (323-463\text{K})$$

(3) 氨及胺

$$\lg\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{ND}_3}}\right)_s = \frac{49.69}{T} - 0.1305 \quad (190-195\text{K})$$

$$\lg\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{ND}_3}}\right)_l = \frac{46.25}{T} - 0.14003 \quad (202-236\text{K})$$

$$\lg\left(\frac{P_{^{14}\text{NH}_3}}{P_{^{15}\text{NH}_3}}\right)_l = \frac{1.3665}{T} - 0.004632 \quad (198-240\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{NH}_2}}{P_{\text{CH}_3\text{ND}_2}}\right)_l = \frac{9876}{T^2} - \frac{24.17}{T} \quad (213-303\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{ND}_2}}\right)_l = \frac{9032}{T^2} - \frac{22.87}{T} \quad (213-363\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2}}{P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{ND}_2}}\right)_l = \frac{8131}{T^2} - \frac{23.33}{T} \quad (248-338\text{K})$$

(4) 重氧水^[8]及重水

$$\ln\left(\frac{P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{P_{\text{H}_2^{18}\text{O}}}\right)_l = \frac{9.275}{T} - 0.0225 \quad (0-20^\circ\text{C})$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{H_2^{18}O}}\right)_l = \frac{5.869}{T} - 0.0108 \quad (20-170^\circ\text{C})$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{H_2^{18}O}}\right)_s = \frac{3.710}{T} + 0.00132 \quad (-50-0^\circ\text{C})$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{D_2^{16}O}}\right)_l = \frac{57320.6}{T^2} - \frac{209.412}{T} + 0.202524 \quad (-5-80^\circ\text{C})$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{D_2^{16}O}}\right)_l = \frac{57320.6}{T^2} - \frac{209.412}{T} + 0.202524 - 7.146(t-80) \times 10^{-5} - 1.7202(t-80)^2 \times 10^{-7} \quad (80-350^\circ\text{C})$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{D_2^{16}O}}\right)_s = \frac{56783}{T^2} - \frac{206.62}{T} + 0.23688 \quad (-40-0^\circ\text{C})$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{T_2O}}\right)_l = \frac{46480}{T^2} - \frac{103.87}{T} \quad (0-110^\circ\text{C})$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{T_2O}}\right)_s = \frac{302}{T} - 0.808 \quad (-10-0^\circ\text{C})$$

(4) 硼化合物

$$\lg\left(\frac{P_{BCl_3}}{P_{11BCl_3}}\right)_l = \frac{1.00757}{T} - 0.00483 \quad (188-286\text{K})$$

$$\lg\left(\frac{P_{BF_3}}{P_{11BF_3}}\right)_l = \frac{2.6796}{T} - 0.01903 \quad (157-168\text{K})$$

10.5.4 有机化合物

(1) 烃类

甲烷

$$\lg\left(\frac{P_H}{P_D}\right) = -\frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} \quad (P_H = P_{CH_4})$$

氘甲烷	75—91K(s)		91—112K(l)	
	A	B	A	B
CH ₃ D	1.260	110.2	1.328	129.5
CH ₃ D ₂	2.694	222.2	2.671	245.4
CHD ₃	4.452	351.7	3.969	243.8
CD ₄	5.529	410.5	5.159	421.1

$$\ln\left(\frac{P_{^{12}\text{CH}_4}}{P_{^{13}\text{CH}_4}}\right)_1 = \frac{85.0}{T^2} - \frac{0.442}{T} \quad (91-105\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{^{12}\text{CH}_4}}{P_{^{13}\text{CH}_4}}\right)_2 = \frac{70.0}{T^2} - \frac{0.24}{T} \quad (80-91\text{K})$$

乙烷

$$\ln\left(\frac{P_{^{12}\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{^{13}\text{C}_2\text{H}_6}}\right)_1 = \frac{0.9177}{T} - 0.00490 \quad (130-185\text{K})$$

$$\ln R = \ln \frac{P_D}{P_H} = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \frac{E}{T^4}$$

R	A	B	C × 10 ⁻³	D × 10 ⁻⁷	E × 10 ⁻⁹
C ₂ H ₆ D-C ₂ H ₆	-0.164392	+122.933	-0.327365	+0.389223	-0.172848
(1,2-C ₂ H ₄ D ₂)-C ₂ H ₆	-0.400038	+279.680	-0.705654	+0.798999	-0.340035
(1,1-C ₂ H ₄ D ₂)-C ₂ H ₆	-0.612092	+414.260	-1.01799	+1.11155	-0.452136
(1,1,2-C ₂ H ₃ D ₃)-C ₂ H ₆	-0.483517	+343.513	-0.873413	+0.999196	-0.429560
(1,1,1-C ₂ H ₃ D ₃)-C ₂ H ₆	-0.282277	+213.014	-0.556517	+0.658464	-0.291553
(1,1,1,2-C ₂ H ₂ D ₄)-C ₂ H ₆	-0.147808	+110.172	-0.253543	+0.275270	-0.113337
(1,1,2,2-C ₂ H ₂ D ₄)-C ₂ H ₆	-0.473811	+323.315	-0.776343	+0.844644	-0.346348
C ₂ HD ₅ -C ₂ H ₆	-0.557990	+388.176	-0.945723	+1.04393	-0.433175
C ₂ D ₆ -C ₂ H ₆	-0.298096	+229.639	-0.576798	+0.671692	-0.294238

卤甲烷

$$\lg P_1 = \frac{A}{T} + B \lg T + C$$

卤甲烷	A	B	C	T(K)
CH ₃ Cl	-1590.72	-3.9777	18.795	183-249
CD ₃ Cl	-1593.76	-4.06144	19.02286	183-249
CH ₃ Br	-1696.91	-3.36805	17.23566	203-277
CD ₃ Br	-1683.89	-3.28743	17.00870	203-277
CH ₃ I	-1476.2	—	7.5549	273-315
CD ₃ I	-1471.9	—	7.5613	273-315

烯和炔

$$\ln\left(\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{P_{\text{C}_2\text{H}_3\text{D}}}\right)_1 = \frac{417.3}{T^2} - \frac{3.989}{T} + 0.00194 \quad (120-180\text{K})$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{P_{\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2-\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2}}\right)_1 = \frac{716.0}{T^2} - \frac{6.865}{T} \quad (120-180\text{K})$$

$$\ln \left(\frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_{11}H_{22}D_2}} \right)_1 = \frac{690.4}{T^2} - \frac{6.569}{T} \quad (120-180K)$$

$$\ln \left(\frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_{10}H_{20}D_2}} \right)_1 = \frac{797.1}{T^2} - \frac{7.403}{T} \quad (120-180K)$$

$$\ln \left(\frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2HD_3}} \right)_1 = \frac{1057.6}{T^2} - \frac{10.284}{T} \quad (115-180K)$$

$$\ln \left(\frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2D_4}} \right)_1 = \frac{1308.5}{T^2} - \frac{13.124}{T} \quad (115-180K)$$

$$\ln \left(\frac{P_{^{13}C_2H_4}}{P_{^{12}CH_2^{13}CH_2}} \right)_1 = \frac{58.7}{T^2} - \frac{0.281}{T} \quad (120-180K)$$

$$10^4 \ln \left(\frac{P_{C_2H_2}}{P_{C_2HD}} \right) = -204.12 + \frac{51940}{T} \quad (125-185K)$$

$$10^4 \ln \left(\frac{P_{C_2H_2}}{P_{C_2D_2}} \right)_s = -382.71 + \frac{91707}{T}, \quad T > 147.4K$$

$$10^4 \ln \left(\frac{P_{C_2H_2}}{P_{C_2D_2}} \right)_s = -8953.2 + \frac{1.3551 \times 10^{-4}}{T}, \quad T < 147.4K$$

苯及环己烷

$$\lg P_{C_6H_6} = 6.9121 - \frac{1214.65}{221.21 + T} \quad (10-80^\circ C)$$

$$\lg P_{C_6D_6} = 6.8887 - \frac{1196.38}{219.21 + T} \quad (10-80^\circ C)$$

$$\lg P_{C_6H_{12}} = 6.8450 - \frac{1203.53}{222.86 + T} \quad (10-80^\circ C)$$

$$\lg P_{C_6D_{12}} = 6.8704 - \frac{1208.29}{224.44 + T} \quad (10-80^\circ C)$$

(2) 醇和羧

$$\lg \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{CH_3OD}} \right)_1 = \frac{59.86}{T} + 0.26699 \lg T - 0.84049 \quad (0-65.5^\circ C)$$

$$\lg \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{CD_3OH}} \right)_1 = \frac{24.15}{T} + 0.16972 \lg T - 0.50384 \quad (0-65.5^\circ C)$$

$$\lg \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{CD_3OD}} \right)_1 = \frac{24.07}{T} - 0.00236 \lg T - 0.05450 \quad (0-65.5^\circ C)$$

$$\ln \left(\frac{P_{CH_3^{16}OH}}{P_{CH_3^{18}OH}} \right)_1 = \frac{2200}{T^2} - \frac{5.6}{T} \quad (35-64^\circ C)$$

$$\ln \left(\frac{P_{^{12}CH_3OH}}{P_{^{13}CH_3OH}} \right)_1 = \frac{300}{T^2} + \frac{0.7}{T} \quad (35-64^\circ C)$$

$$\ln \left(\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_5OD}} \right)_1 = \frac{18343}{T^2} - \frac{44.45}{T} \quad (-15-78^\circ C)$$

$$\ln \left(\frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_5OD}} \right)_1 = \frac{19015}{T^2} - \frac{44.39}{T} \quad (4.6-98.3^\circ C)$$

$$\ln \left(\frac{P_{\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{OH}}}{P_{\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{OD}}} \right)_1 = \frac{19840}{T} - \frac{44.80}{T} \quad (2.1-97.5^\circ\text{C})$$

$$\lg \left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{P_{\text{CD}_3\text{COOD}}} \right)_1 = -\frac{3.94}{T} - 0.0106 \quad (20-100^\circ\text{C})$$

(3) 硼烷及硅烷

$$\lg P_{\text{B}_2\text{H}_6} = 9.49191 - 0.0028956T - \frac{1881.29}{T} \quad (108-129\text{K})$$

$$\lg P_{\text{B}_2\text{D}_6} = 9.46916 - 0.0028783T - \frac{1870}{T} \quad (108-129\text{K})$$

$$\lg P = \frac{A}{T} + 1.751 \lg T + BT + C$$

硅烷	A	B(10 ⁻⁷)	C	熔点(K)	T(K)
SiH ₄	-740.0	-79701	4.87448	161.95	90-160
SiD ₄	-773.0	-94026	5.31421	161.80	90-160
Si ₂ H ₆	-1380.2	-69309	5.78216	259.00	160-260
Si ₂ D ₆	-1394.3	-71510	5.91428	257.80	160-260

$$\lg P_{\text{SiH}_4\text{D}_2} = -\frac{765.674}{T} + 7.29975 \quad (108-129\text{K})$$

参 考 文 献

- [1] N. E. Holden, *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 2349 (1980).
- [2] A. G. W. Cameron, *Space Sci. Rev.*, **15**, 121 (1973).
- [3] J. Bigeleisen, M. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
- [4] H. C. Urey, *J. Chem. Soc. (London)*, 562 (1947).
- [5] E. U. Monse, W. Spindel, M. J. Stern, "Isotope Effects in Chemical Processes", ACS (1969).
- [6] И. Б. Рабинович, *Усп. хим.*, **31**, 101 (1962).
- [7] G. Jancso, W. A. Van Hook, *Chem. Rev.*, **74**, 689 (1974).
- [8] C. Jakli, D. Staschewski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **73**, 1505 (1977).

内 容 索 引

二 画

几何平均规则 170, 177, 183

四 画

无氘水 31
元素的起源 36
太素 37
丰度 23
丰度比 29, 259
丰度曲线 24
分子流 112
分布系数 172
分离系数 137, 142, 172
分离势 279
分离单元 258
分割度 259
幻数 26
幻数核 26
比结合能 18
比重瓶 118

五 画

正分子 62
正仲转化 69
正仲转化热 78
正仲氘 65, 159
正仲氢 65, 159
加浓因数 296
头的分离系数 259
头的富集系数 259
半重水 45
半重氢
出料比 259
对称数 140, 151
对称规则 20

六 画

亚元素 2
光分解转位 39
同中素 10
同位素 3, 10
 丰度 23
 绝对丰度 24
 相对丰度 23
 丰度比 29
 宇宙丰度 24, 342
 分布系数 172, 173, 176
 分子光谱 50
 原子光谱 47
 稳定范围 19
 组成恒定性 28
 组成的涨落 28
同位素分子 45
同位素分布 30
同位素同素异构分子 46, 141
同位素同量异素分子 45
同位素交换反应 32, 129, 223, 232
 特点 131
 平衡常数 129, 153, 156, 160, 163
 动力学 225, 248
 氢的~ 232, 234, 238
 氧的~ 32, 241
 碳的~ 246
 氮的~ 247
同位素交换反应机理 223
 水解机理 244
 吸附-脱附机理 238
 原酸机理 243
 缔合机理 224, 234, 237
 解离机理 223, 234
 链式机理 239
同位素效应 36, 46, 132

分子内的~ 204, 206
分子间的~ 205
生物学~ 219
动力学~ 36, 190, 197, 207
光谱的~ 47, 56, 121
热力学~ 36, 154
蒸气压~ 177, 181, 186, 360
间接的~ 203
直接的~ 203
绝对的~ 190
物理的~ 36
最大的~ 208
同位素效应基本规律 168, 170
同位素假说 3
同位素分离 253
 历史 253
 氢的~ 253, 272, 279, 300, 303
 氦的~ 108, 306
 锂的~ 287, 299, 300, 302, 303
 硼的~ 280, 284
 碳的~ 280, 282, 287, 289, 303
 氮的~ 280, 281, 284, 302
 氧的~ 276, 279, 280, 284
 氖的~ 6, 287, 289, 301
 硫的~ 283, 303, 305
 铀的~ 235, 268, 288, 291, 293, 296, 302, 306
同位素分离方法 255
 孔膜扩散 287
 双温交换 286, 312
 气体色谱 301
 气体离心 292
 气体扩散 6, 287
 化学交换 280, 310
 分子蒸馏 299
 分级沉淀 302
 分级结晶 302
 电解 272
 电泳 297
 电磁 294
 生物学 304
 光化学 304
 交换精馏 285
 吸附 300, 314

吸收 300
动力学同位素效应 303
蒸馏 9, 276, 308
热扩散 289
离子交换 301
超流动性 108, 306
喷咀扩散 289
激光化学 305
质量扩散 289
同量异位素 10
交换分数 226
宇宙丰度 24

 元素的 342
 核素的 342
仲分子 62
多同位素元素 14
氘 9
过氧化氘 103
收率 312
级 261
级联 261
级联理论 258

七 画

折合质量 53, 200
壳层模型 26, 60
位移规则 3

八 画

抽提段 262
歧化反应 130, 134, 143, 156, 223
非谱性校正 54, 163
非谱性参数 54
单同位素元素 14
单级分离系数 259
质谱仪 6
质谱计 109, 111
质谱法测原子量 14
质量亏损 17

九 画

轻水 45
标记化合物 316
命名 316

氙的~ 318, 323
碘的~ 330
氮的~ 326
氧的~ 331
标准平均泔水 29, 35
标准配分函数 66
相平衡分离系数 177
差示压力计 187
逆流循环级联 262
总循环量 269
总分离度 264
重元素的合成 43
重水 45
重水的生产 307
 世界产量 255
 水精馏 279
 化学交换 310
 双温交换 286, 312
 电解 207, 274
 吸附 314
 液氢精馏 308
 氢精馏 310
重水的性质 80, 82
 三相点 88
 介电常数 98
 分子的结构尺寸 81
 导热系数 96
 蒸气压 89—93
 蒸发热 94
 热容 95
 热膨胀 83
 折射度 99
 振动常数 56, 57
 密度 82, 84—86
 密度状态图 88
 粘度 97
 表面张力 97
 离子淌度 102
 离子积 103
 mole 体积 77
重氢 9, 71
浓缩酸 262
活动度 147
 氢同位素分子 71

歧化反应 156
正仲异构计算 158
蒸气压 75
离解能 71
零点能 71
氢燃烧 37

十 画

核子 10
核素 10
核的密度 19
核自旋 59, 61
核稳定性 20
振动能级开放 158
配分函数 147, 149
 平动~ 149
 转动~ 150
 振动~ 151
 电子~ 151
配分函数比 154
 简化~ 156, 164, 356
原子量 8, 13
 基准 8, 10
 新旧标度换算 13
 变动幅度 15
 ¹²C 基准 12
原子质量单位 12
离子源 111
离解能 71, 72
剥蚀段 262
氢同位素 104, 107
氢燃烧 38
氢同位素温度计 32

十一 画

基准水 33, 35
基频 52, 55
理想级联 265
硅燃烧 39
粘性流 112
偶-奇规则 20, 23

十二 画

超重元素 42

最小回流比 264
最小级数 264
富集系数 259
富集段 262
减压蒸馏 187
等压点 179
等几率分布 133, 142
等几率浓度 130
等几率平衡常数 136, 140, 172

十三画

键的力常数 53
碰撞理论 192
零点能 52, 53, 71, 72
简化配分函数 155, 356
简单级联 261

十四画

酸碱催化作用 215, 218
碳氢燃烧 39
精馏柱 188
磁分析器 4, 5

十六画

稳定同位素分析 109
 氘 113, 124, 126
 水 115—121
 钽 114, 124, 125
 硼 115, 125
 碳 114, 127
 氮 114, 124, 127
 氧 115, 120
 铀 115, 125
 重水成品 121, 127
稳定同位素分析方法 109
 中子活化 125
 气相色谱 125
 比重瓶 117
 光谱 123

浮沉子 119
落滴 118
密度 116
核磁共振 127
质谱 113
全分析 120
红外光谱 121

其 他

Aston 质谱仪 6, 109
R²FH 理论 37
Bigeleisen-Mayer 函数 165, 352
Boltzmann 分布定律 146
Boltzmann 分布因子 147
C-N 循环 38
Dalton 原子论 1
Dempster 质谱计 109
Dole 效应 31
Dole 校正 32
 ϵ -过程 40
Fenske 公式 189, 264
Landolt 反应 215
Nier 质谱计 111
Noether 规则 58
Oddo-Harkins 规则 23
p-过程 42
p-p 链 37
Prout 假说 1
r-过程 41
Rayleigh 公式 188
Rayleigh 蒸馏 187
s-过程 40
SMOW 水样 29, 35
Teller-Redlich 规则 155
U-过程 43, 342
V-SMOW 水解 35
x-过程 42
 α -过程 39
3 α -反应 38