ЈЕЗГРА, ИЗОТОПИ И ИЗОТОПСКИ ЕФЕКТИ

Факултет за физичку хемију Београд

Врсте атомских језгара

- Језгро је састављено од нуклеона – протона и неутрона

$$ {}^{A}_{Z}X \qquad A = Z + N $$

- **Изотопи** су језгра истог елемента која садрже **различит број неутрона**

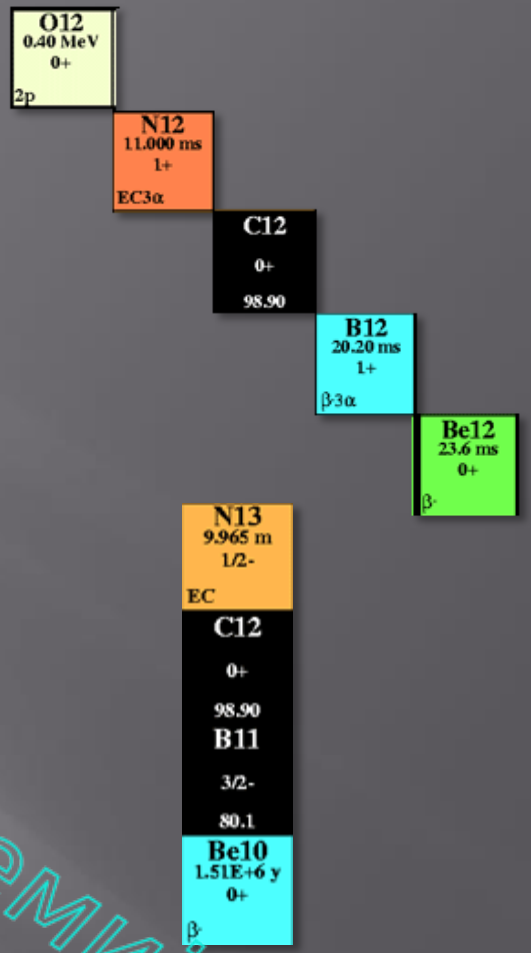
O14	O15	O16	O17	O18	O19	O20
70.606 s	122.24 s				26.91 s	13.51 s
0+	1/2-	0+	5/2+	0+	5/2+	0+
EC	EC	99.762	0.038	0.200	β-	β-

C11	C12	C13	C14
20.39 m			5730 y
3/2-	0+	1/2-	0+
EC	98.90	1.10	β-

H1	H2	H3
		12.33 y
1/2+	1+	1/2+
99.985	0.015	β-

Факултет за физичку хемију Београд

- **Изобари** су јегра елемената која имају **исти масени број A=const.**



- **Изотони** су језгра која садрже **исти број неутрона**

- **Изомери** имају исте атомске и масене бројеве

   али су у различитом енергетском стању

$^{60m}Co \rightarrow {}^{60}Co$

Факултет за физичку хемију Београд

?

- Изотопи
- Радиоизотопи
- Нуклид/нуклиди
- Радионуклид

Факултет за физичку хемију Београд

Атомске масе нуклида и атомске масе елемената

- Универзална атомска јединица масе u је дефинисана као 1/12 масе атома ^{12}C

$$m(^{12}C) = \frac{12}{N_A} = 1{,}992648 \cdot 10^{-26} kg$$

$$1u = 1{,}66054 \cdot 10^{-27} kg$$

$$E_u = uc^2 = 1{,}66054 \cdot 10^{-27} kg \cdot (2{,}998 \cdot 10^8)^2 \frac{m^2}{s^2} =$$

$$= 1{,}4924 \cdot 10^{-10} J = 931{,}5\ MeV$$

Факултет за физичку хемију Београд

- Пошто постоји баланс број електрона у нуклеарним процесима (радиоактивним распадима и нуклеарним реакцијама) у прорачунима се увек користе атомске масе нуклида.
- Због приближно једнаких маса протона и неутрона атомска маса нуклида је приближно једнака масеном броју.

- m_n=1,008665u $m_p = 1{,}007825u$

- Међутим масе елемената могу значајно одступати од целобројних вредности
- M(Cl)=35,453u
- M(Cu)=63,54u

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски састав, атомска фракција и изотопски однос

- Одступања маса елемената од целих бројева су последица њиховог изотопског састава
- **Атомска фракција** изотопа 1 у саставу елемента је

$$x_1 = \frac{N_1}{(N_1 + N_2 + \cdots)} = \frac{N_1}{\sum N_i}$$

- Изотопски однос је количник атомских фракција одговарајућих изотопа

$$\zeta_1 = \frac{x_1}{x_2} = \frac{N_1}{N_2} \qquad \zeta_2 = \frac{x_2}{x_3} = \frac{N_2}{N_3}$$

Факултет за физичку хемију Београд

Маса елемента је дата као

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \cdots = \sum x_i M_i$$

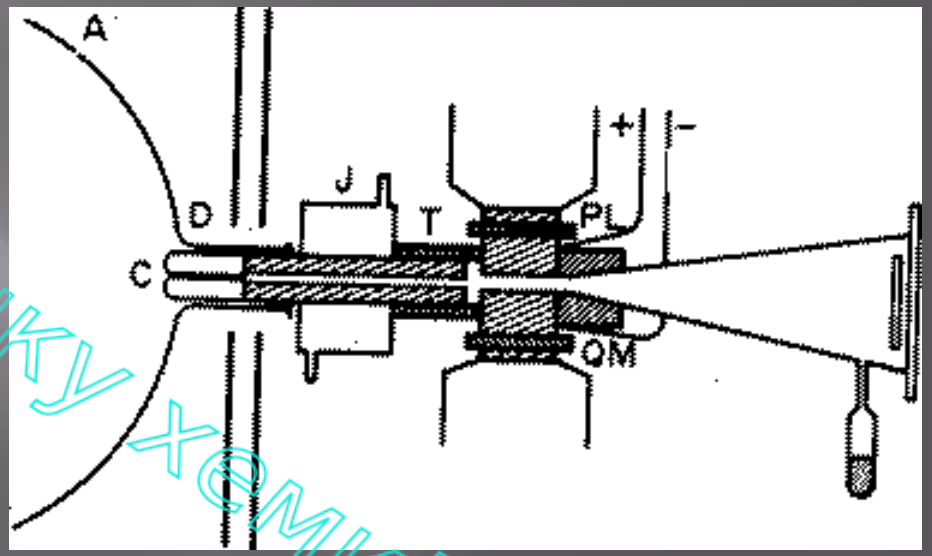
M_i су масе изотопа.

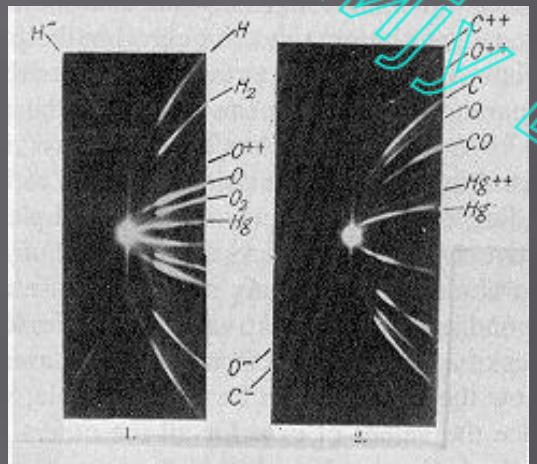
Елемент	Z	N	A	Атомска маса (u)	Заступљеност %	Маса елемента	Симбол
Водоник	1	0	1	1,007825	99,985	1,00797	^{1}H
	1	1	2	2,014102	0,0155		^{2}H, D
	1	2	3	3,016049	10^{-16}		^{3}H, T
Угљеник	6	6	12	12,000000	98,892	12,0112	^{12}C
	6	7	13	13,003355	1,108		^{13}C
Кисеоник	8	8	16	15,994915	99,759	15,999	^{16}O
	8	9	17	16,999131	0,037		^{17}O
	8	10	18	17,999160	0,204		^{18}O

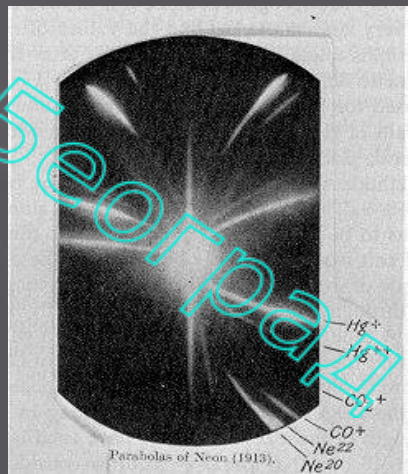
Факултет за физичку хемију Београд

Одређивање атомских маса радионуклида и изотопских односа

- Откриће изотопа неона (J. J. Thompson 1913.)
- “Састав ових позитивних зрака је много сложенији него код катодних зрака, јер док су честице у катодним зрацима (све) исте врсте, у позитивним зрацима постоји много различитих врста честица.”
- “Можемо међутим, коришћењем следеће методе издвојити ове честице, те одредити врсте присутних честица и брзине којима се оне крећу.”

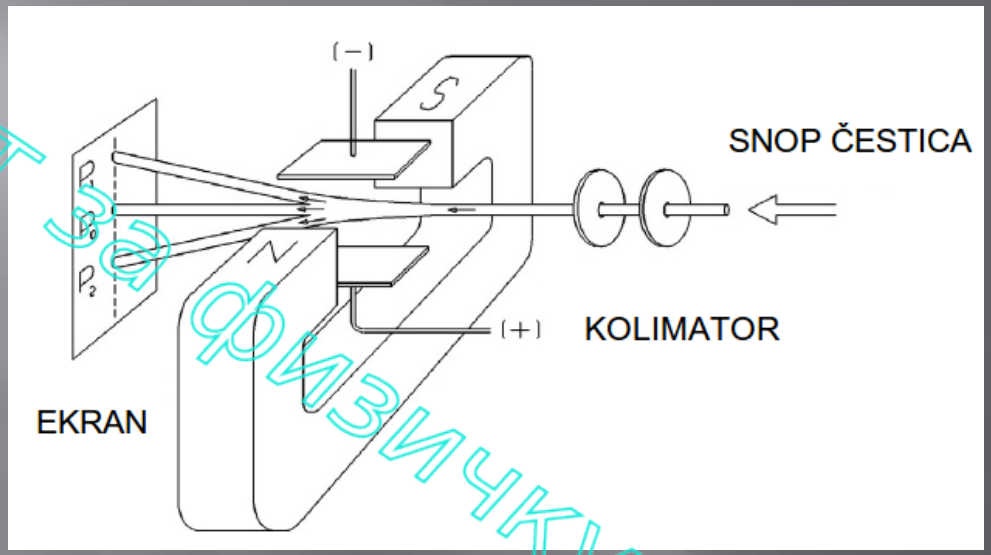






Факултет за физичку хемију Београд

Масени спектрометар



У електричном пољу

$$E_k = \frac{1}{2}\mathrm{m}v^2 = qV \quad (1)$$

$$F_E = qU \quad (2)$$

У магнетном пољу

$$F_M = qvB \quad (3)$$

Факултет за физичку хемију Београд

- Када су електрична сила и магнетна сила једнаке

$$F_E = F_M \Rightarrow v = \frac{U}{B} \tag{4}$$

$$F_c = \frac{mv^2}{r} \tag{5}$$

- У магнетном пољу $F_m = F_c \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{v}{Br}$ (6)

- Комбинацијом једначина (1) и (6) добија се

$$m = \frac{qr^2B^2}{2V}$$

Факултет за физичку хемију Београд

Примене масене спектрометрије

- Одређивање атомских и молекулских маса

M/q ≤400

- Проучавање хемијски реакција у гасној фази
- Метод изотопског разблажења (за стабилне изотопе)
- Анализа чистоће гаса (нпр при сепрацији 238U и 235U у гасним центрифугама)
- Иструментална хемијска анализа
- Анализа продуката нуклеарних реакција

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски односи у природи

- Изотопски односи варирају у природи

- Највећа одступања су за најлакше и најтеже изотопе
  - Код најтежих изотопа је последица постојања радиоактивних низова
  - Код најлакших елемената је то последица природног материјала у коме се налазе (вода, стене, биолошки материјал).

  - $^{7}Li/^{6}Li$ 12,2-12,48 %
  - $^{12}C/^{13}C$ 89,3-93,5 %
  - $^{18}O/^{16}O$ варира и до 5 % (природни кисеоник садржи свега (0,2 % ^{18}O)

Факултет за физичку хемију Београд

- У природи долази до промена у односима количина изотопа (фракционисања) и то у већој мери него што се очекује
- Фракционисање се највише запажа код лаких изотопа
- Промена изотопског односа (која је најчешће мала) се упоређује са међународним стандардом:

$$\delta = \left(\frac{R_{uzorak}}{R_{standard}} - 1 \right) \cdot 1000 \ (‰)$$

- Где *R* представља молски однос тежег и лакшег изотопа
- Пример

$$\delta = \left(\frac{(R_{D/H})_{uz}}{(R_{D/H})_{st}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски ефекти

Ефекат	Особина/појава	особина
Нуклеарни	Понашање у НМР	
		спин
	Стабилност и учешће у нукл.реакцијама	маса, спин
Физички	Разлике у коефицијентима дифузије	маса
	Разлика у густинама	маса
	Разлика у понашању у Е и В	маса
Хемијски	Спектроскопски	маса
	Кинетички	маса
	Фазне равнотеже	маса
Биолошки	Преференција ка тежим изотопима	маса

Факултет за физичку хемију Београд

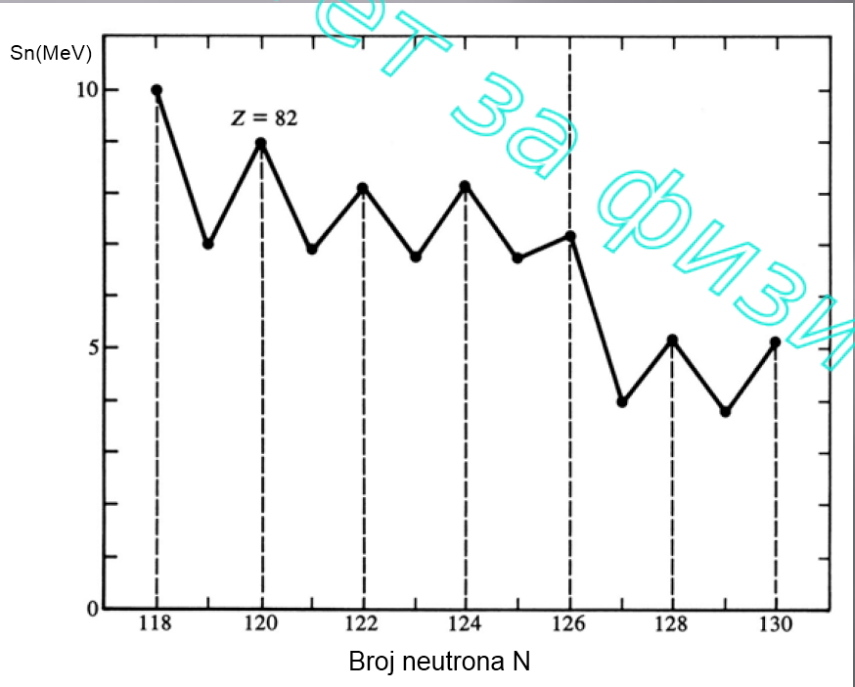
Протијум и деутеријум НМР

- Због различитог спина, а тиме и магнетног момента ^{1}H и ^{2}H имају различите резонантне фреквеније за исту вредност магнентог поља.
- Хемијски померај деутеријума у D_2O је 13 ppm док је х. померај воде 4.75 ppm.

- Овај ефекат се користи у НМР за испитивање слабо везаних протона у молекулима

Факултет за физичку хемију Београд

Стабилност језгара и нуклеарне реакције



Nuklid	σ, b
^{1}H	0,332 (n, γ)
D	$3{,}2\cdot10^{-4}$ (n, γ)
^{6}Li	942 (n, α)
^{7}Li	0,0045 (n, γ)
^{235}U	582,8 (fis.)
^{238}U	2,7 (n, γ)

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски ефекти код дифузије гасова

- Маса изотопа утиче на средњу брзину молекула гаса
- По Максвеловој расподели средња брзина молекула гаса је

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\overline{v_1}}{\overline{v_2}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

$$D = \frac{1}{2}\bar{v}l \propto \sqrt{\frac{kT}{m}} \qquad \Rightarrow \frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Факултет за физичку хемију Београд

Ефекат на густину

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\frac{m_1}{V}}{\frac{m_2}{V}} = \frac{nM_1}{nM_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

За H_2O и D_2O

$$\frac{\rho_{D2O}}{\rho_{H2O}} = \frac{M_{D2O}}{M_{H2O}} = \frac{20}{18} = 1{,}11$$

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски ефекти који се испољавају у спектрима

Факултет за физичку хемију Београд

Електронски спектри

- Ридбергова формула за добијање положаја линија у емисионом спектру водоника
- $\tilde{\nu}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right), m = 2,3,4 \ldots . n-1$
- $\tilde{\nu}_D = R_D \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right), m = 2,3,4 \ldots . n-1$
- $R_H = \frac{R_\infty}{\mu_H}$ $R_D = \frac{R_\infty}{\mu_D}$ $\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e}$
- $\frac{1}{\mu_D} = \frac{1}{m_d} + \frac{1}{m_e}$ $\lambda_H = 656.285\ nm$ λ_D =656,106 nm

Откриће деутеријума

- Harold C. Urey 1931.
- Због разлика у напонима пара H_2 и D_2 при испаравању течног водоника преостала течност је обогаћена у D_2
- Urey је спектроскопски анализирао преосталу течност и запазио линију деутеријума.

Line	H_α	H_β	H_γ	H_δ
Δλ calc.	1.793	1.326	1.185	1.119
Δλ obs.				
Ordinary hydrogen	—	1.346	1.206	1.145
1st sample	—	1.330	1.199	1.103
2nd sample	1.820	1.315	1.176	—

Факултет за физичку хемију Београд

Вибрациони спектри

Уколико се вибрације у двоатомском молекулу апроксимирају моделом хармонијског осцилатора

$$U = -\frac{1}{2}\mathrm{k}x^2$$

одговарајће енергије вибрационих нивоа биће дате изразом

$$E = h\nu = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

где је ν_0 основна фреквенција осцилатора,а v вибрациони квантни број, при чему је

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Факултет за физичку хемију Београд

- Редукована маса μ молекула XY дата је изразом

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y}$$

- У случају молекула XY и XZ где су Y и Z изотопи истог елемента добијамо

$$\frac{\nu_0^{XY}}{\nu_0^{XZ}} = \sqrt{\frac{\mu_{XZ}}{\mu_{XY}}}$$

- Пример редукована маса је око 2 пута већа за DCl него за HCl што значи и да је основна фреквенција вибрација у њему мања за $\sqrt{2}$ пута.

Факултет за физичку хемију Београд

- Ротациони спектри
- У апроксимацији крутог ротатора ротациона енергија је дата изразом

$$E = I\omega^2$$

где је ω кружна фреквенција ротације, а I момент инерције дат изразом

$$I = \mu r^2$$

Енергија ротационих нивоа дата је изразом

$$E_{rot} = BJ(J+1)$$

Где је B ротациона константа дата изразом

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

Факултет за физичку хемију Београд

- У случају молекула XY и XZ где су Y и Z изотопи истог елемента добијамо

$$\frac{B_{XY}}{B_{XZ}} = \frac{\mu_{XZ}}{\mu_{XY}}$$

За молекуле HCl и DCl

$B_{DCl} \approx 1/2\ B_{HCl}$

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски ефекат и хемијска равнотежа

$$AX+BX^{*} \rightleftharpoons AX^{*}+BX$$

$$\Delta G = -RTlnK = -RTln\frac{[AX^{*}][BY]}{[AX][BX^{*}]}$$

- K је незнатно већа од 1 и могуће је израчунати коришћењем статистичке термодинамике која је дефинише као

$$K = \frac{F_{AX^{*}}\, F_{BX}}{F_{AX} F_{BX^{*}}}$$

Факултет за физичку хемију Београд

- F је велика партициона функција која за сваки молекул укључује сва могућа енергетска стања молекула под датим спољашњим условима.

$$F=f_{tr}f_{vib}f_{rot}f_{el}f_{nc}$$

- при чему је

$$f_j = \sum g_{j,i}\, e^{-E_{j,i}/kT}$$

$E_{j,I}$ су одговарајуће енергије транслаторног, вибрационог и ротационог кретања

$$f_{tr} = f_x f_y f_z = f_{tr}^3 = \frac{(2m\pi kT)^{3/2}}{h^3} V_M$$

Факултет за физичку хемију Београд

$$f_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

$$f_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+\frac{1}{2})\frac{h\nu}{kT}} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}$$

$$F = 2\left(\frac{2m\pi k}{h^3}\right)^{3/2} V_M \frac{8\pi^2 IkT}{h^2 \kappa_s} \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}$$

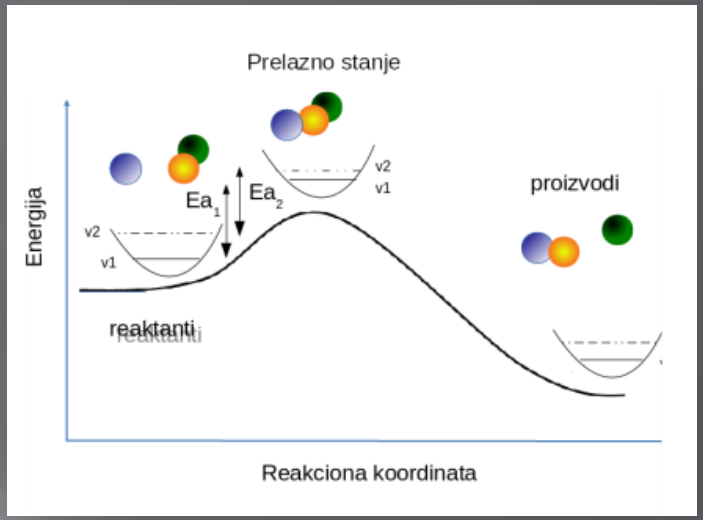
За однос AX/AX* добија се

$$\frac{F_{AX}}{F_{AX^*}} = \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} \kappa_s I^* \left(1-e^{-h\nu/kT}\right) \frac{e^{-h\nu^*/2kT}}{[\kappa_s^* I (1-e^{-h\nu^*/kT}) e^{-h\nu/2kT}]}$$

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски ефекти у хемијској кинетици

- $A + BC \longrightarrow AB + C \quad (1)$
- $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][BC] \quad (2)$
- $-\frac{d[A]}{dt} = \nu\,[ABC^{\ddagger}] \quad (3)$



- Када долази до раградње активираног комплекса долази до коверзије вибрационе енергије у кинетичку енергију. На основу закона одржања енергије имамо

$$h\nu = k_B T$$

- Комбиновањем једначина 2 и 3 и заменом претходне релације добијамо

$$k[A][BC] = k_B T h^{-1}\,[ABC^{\ddagger}]$$

Факултет за физичку хемију Београд

- Под претпоставком постојања динамичке равнотеже између активираног комплекса и реактаната

$$\frac{[ABC^{\ddagger}]}{[A][BC]} = k^{\ddagger}$$

- С друге стране имамо

$k^{\ddagger} = \frac{F_{ABC^{\ddagger}}}{F_A F_{BC}}$ па је

$$k = k_B T \frac{F_{ABC^{\ddagger}}}{h F_A F_{BC}}$$

- Једначина се мора помножити са фактором κ који означава вероватноћу да активирани комплекс дисосује до реактаната –тзв. трансмисионим коефицијентом

$$k = \kappa k_B T \frac{F_{ABC^{\ddagger}}}{h F_A F_{BC}}$$

Факултет за физичку хемију Београд

Изотопски ефекти у биолошким системима

- Реакција живих организама на изотопску измену је разноврсна и зависи од степена њихове сложености.
- Највише је проучаван утицај замене обичне воде са тешком водом
- Главни ефекат који има замена је јачање водоничних веза и последично дејство на протеине и синтезу ДНК

Факултет за физичку хемију Београд

Примене изотопских односа стабилних радионуклида

- Највећу примену нашли су у проучавању геолошких формација и процеса у њиховом формирању.

- Најчешће се користе изотопи лакшие елемената због већег изотопског ефекта али и због то га што
  - Формирају коваленте везе тако да процеси кружења у природи имају мали утицај на молске фракције изотопа
  - Формирају доста једињења
  - Заступљеност тежег изотопа је релативно велика
  - Изотопски односи се могу мерити истом техником

- Неке од примена
  - Праћење промена у саставу земљине коре
  - Палеоклиматолошка истраживања

Факултет за физичку хемију Београд

- Информације о евентуалним догађајима масовног изумирања живог света
- Проучавање хидролошких процеса
- Проучавање специфичности у саставу небеских тела

Факултет за физичку хемију Београд

Проучавање температура формирања геолошких формација

- Карбонатни депозити

$$H_2{}^{18}O + \frac{1}{3}C^{16}O_3^{2-} \Leftrightarrow H_2{}^{16}O + \frac{1}{3}C^{18}O_3^{2-}$$

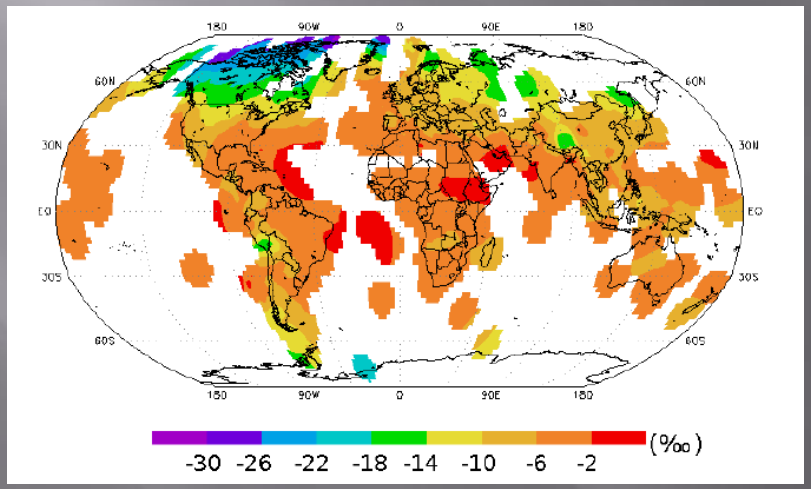
- Зависност константе равнотеже за ову реакцију се може одредити у експерименталним условима
- Метода комбинованог одређивања $^{13}C/^{12}C$ и $^{18}O/^{16}O$

$$^{13}C^{16}O_3^{2-} + {}^{12}C^{18}O^{16}O_3^{2-} \Leftrightarrow {}^{13}C^{18}O^{16}O_3^{2-} + {}^{12}C^{16}O_3^{2-}$$

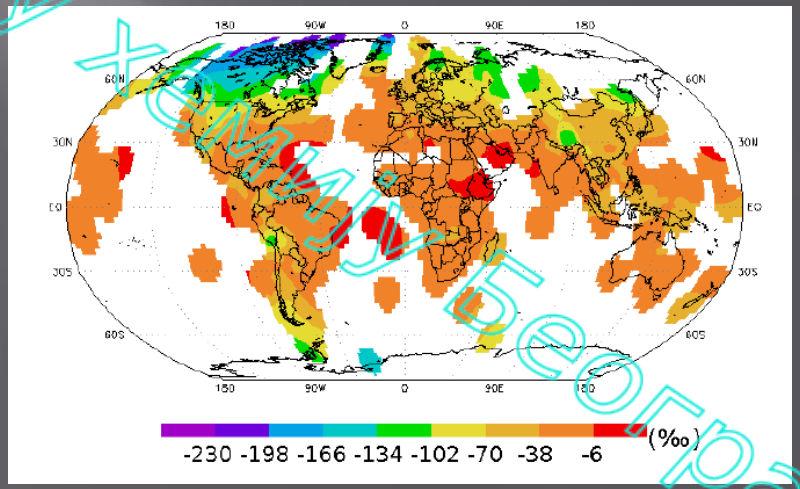
Факултет за физичку хемију Београд

Проучавање хидролошких процеса мерењем D/H и $^{18}O/^{16}O$

- Проучавање брзине и степена допуњавања подземних вода кишницом.
- Мерења изотопских односа D/H и $^{18}O/^{16}O$ које IAEA спроводи на месечном ниво за кишницу омогућила су формирање мапе њихове дистрибуције



$\delta(^{18}O)$

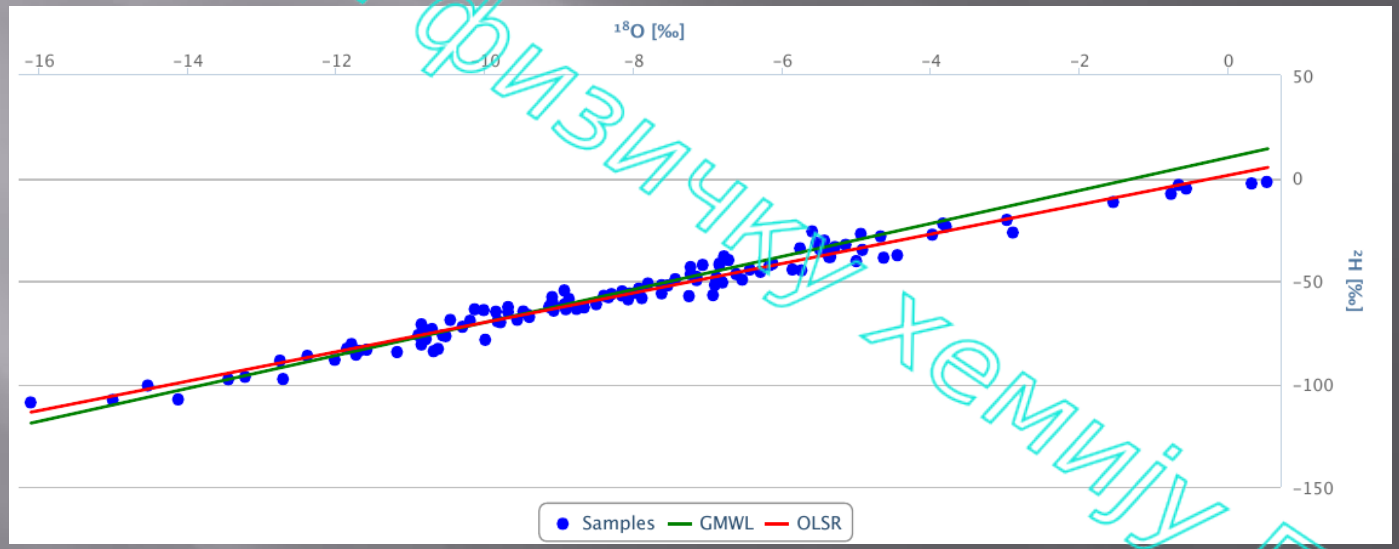


$\delta(^{2}H)$

Факултет за физичку хемију Београд

- Између $\delta(^2H)$ и $\delta(^{18}O)$ постоји линеарна зависност –глобална метеорска линија вода

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

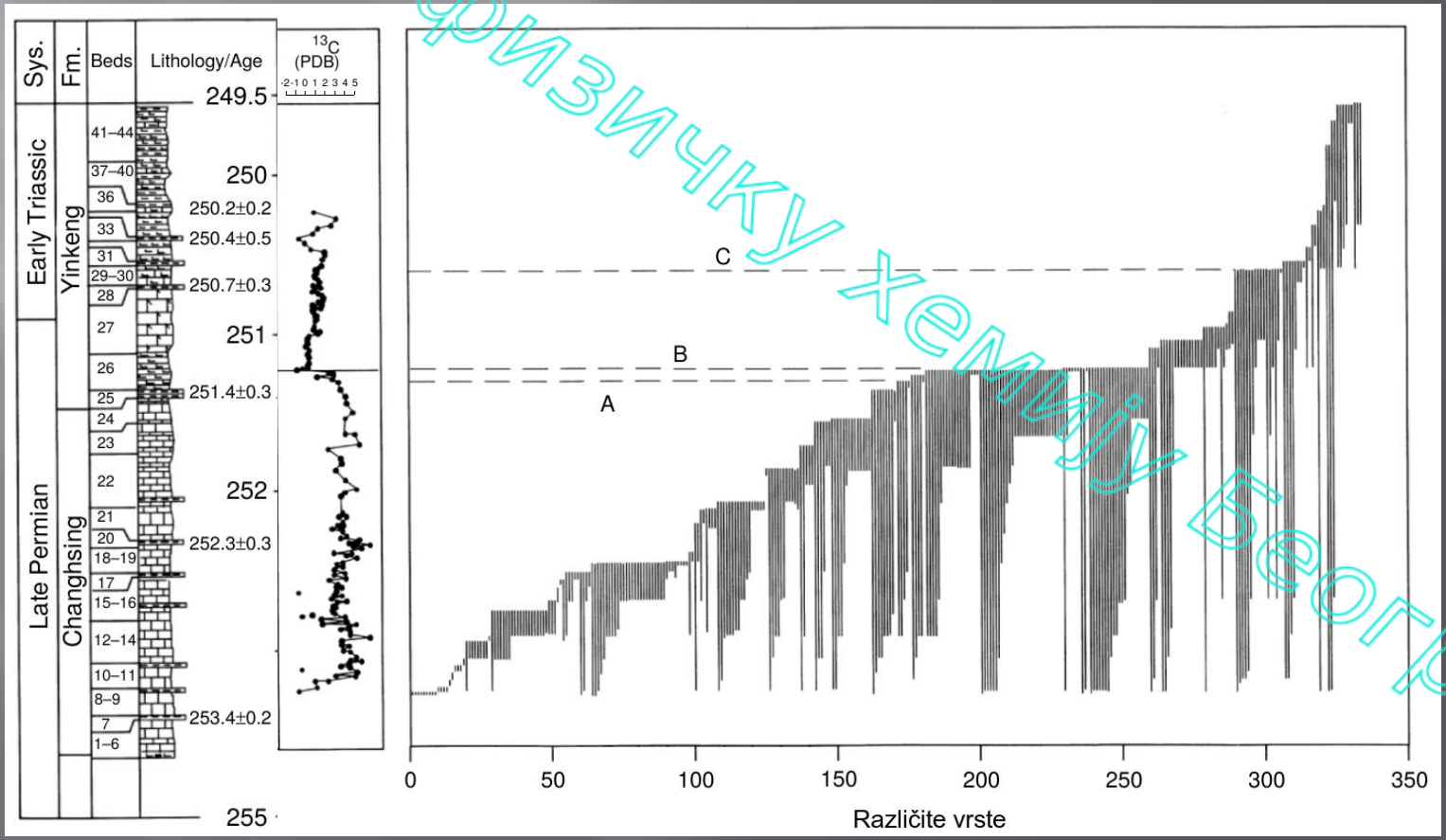


*извор IAEA Wiser Локација: Леон, Шпанија

Факултет за физичку хемију Београд

Датирање догађаја масовног истребљења живог света на основу односа $^{13}C/^{12}C$

- Биљке и животиње имају нижи однос ових изотопа од стена



Факултет за физичку хемију Београд

Сепрација/обогаћивање изотопа

- Изотопски ефекат представља основ за раздвајање изотопа
- Изотопи који се најчешће обогаћују
- ^{235}U и ^{2}H(као D_2O) за примену у нуклеарној енергетици
- За примену у фузији ^{6}Li и ^{3}H

- У сврху обележавања (изотопско разблажење, биолошке анализе итд.) ^{13}C, ^{15}N…
- Изотопски ефекат одређује природну сепарациону ефикасност

Факултет за физичку хемију Београд

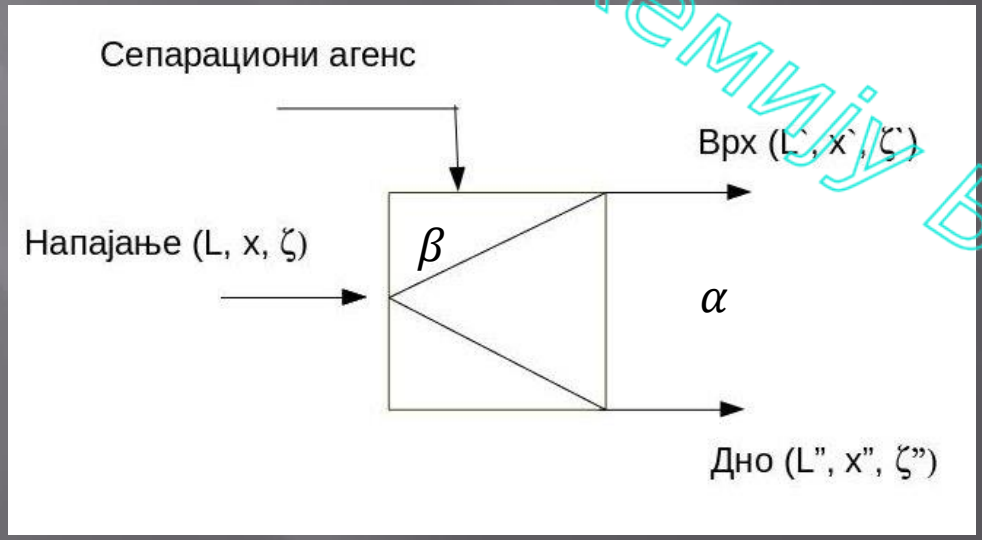
Подела сепарационих техника

- Физичке технике сепарације
  - електромагнетна сепарација
  - Дифузија
  - центрифугирање
- Хемијске технике сепарације
  - Електрохемијско раздвајање
  - Дестилација
  - Хемијска измена

Факултет за физичку хемију Београд

Сепарациона јединица, степен и каскада

- Сепарациона јединица је најмањи елемент у сепрационом процесу (електролитичка ћелија, дестилациона колона…)
- Сепарациони степен сачињава низ паралелно везаних сепарационих јединица које имају исти улаз (исти изотопски однос, проток итд.)
-



Факултет за физичку хемију Београд

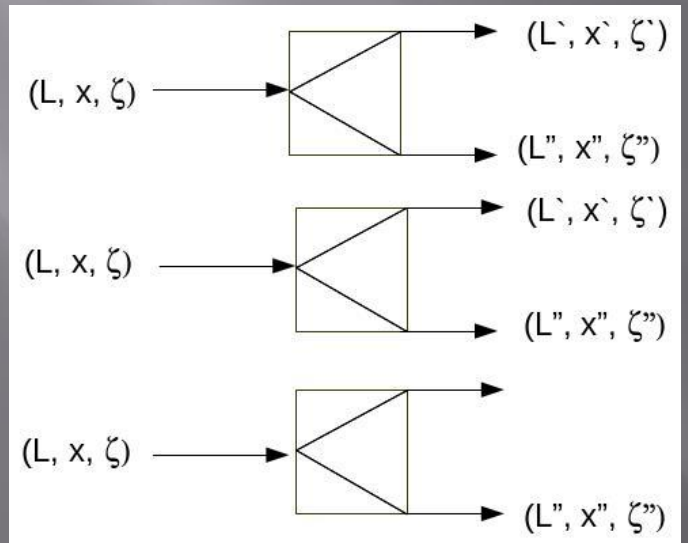
За сепарациону јединицу важи

$$L = L' + L''$$

$$xL = x'L' + x''L''$$

Сепарациони фактор $\alpha = \frac{\zeta'}{\zeta''} = \frac{x'}{1-x'} / \frac{x''}{1-x''}$

Вршни сепарациони фактор $\beta = \frac{\zeta'}{\zeta} = \frac{x'}{1-x'} / \frac{x}{1-x}$

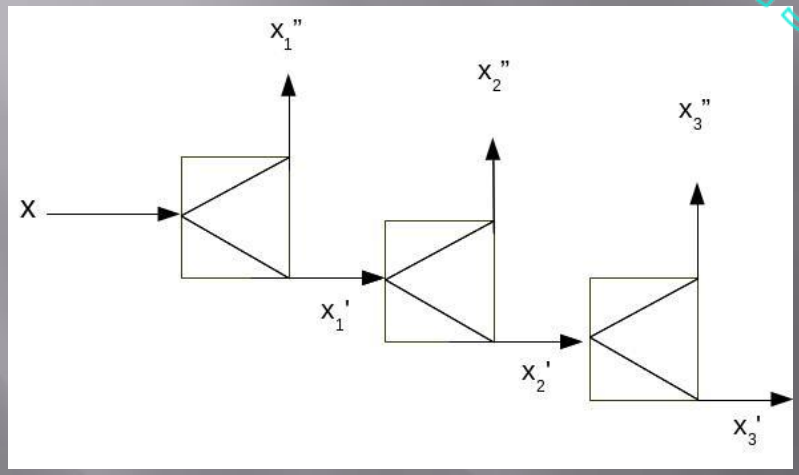


Сепарациони степен (ступањ)

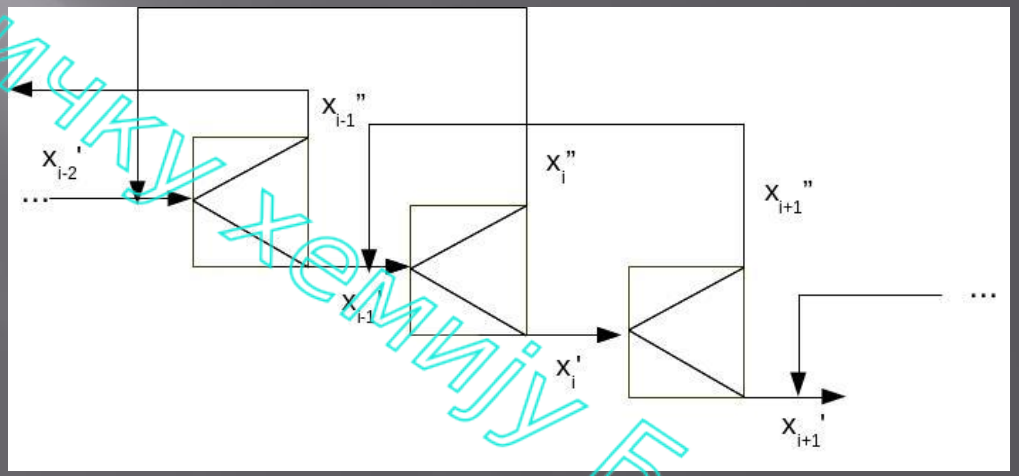
Факултет за физичку хемију Београд

Сепарациона каскада

- Сепарациону каскаду чини низ редно везаних сепарационих ступњева
- Могу бити <u>просте</u> и <u>супротнострујне</u>



Проста каскада



Супрострујна каскада

Факултет за физичку хемију Београд

Процеси раздвајања

- Реверзибилни процеси (хемијска измена, дестилација)
- Иреверзибилни процеси (електролиза, гасна дифузија …)

- По начину везивања ступњева каскаде могу бити
- Модуларне
- Континуалне
  - Са рефлуксом
  - Са тоталним рефлуксом

Факултет за физичку хемију Београд

Укупна сепарација. Минимални број платоа

- Укупна сепарација

$$A = \frac{\zeta_n'}{\zeta_1} = \frac{\zeta_n'}{\zeta}$$

Минималан број ступњева да би садржај да би атомска фракција била *x* (идеална каскада тотални рефлукс)

1. ступањ $\zeta_1' = \beta\zeta_1 = \beta\zeta$

2. ступањ $\zeta_2' = \beta\zeta_2 = \beta\zeta_1' = \beta^2\zeta$

.....

n-ти ступањ $\zeta_n' = \zeta_n = \beta^n\zeta$

Факултет за физичку хемију Београд

$$A = \beta^n = \frac{x_p}{1 - x_p} / \frac{x}{1 - x}$$

Стога је неопходни теоријски број тупњева

$$n = \frac{ln \frac{x_p(1 - x)}{x(1 - x_p}}{ln\beta}$$

- Висина теоријског пода је еквивалент дужине колоне која одговара једном теоријском поду

$$HETP = \frac{Z}{n}$$

Z је укупна висина колоне

Факултет за физичку хемију Београд

Добијање тешке воде путем хемијске измене – GS процес

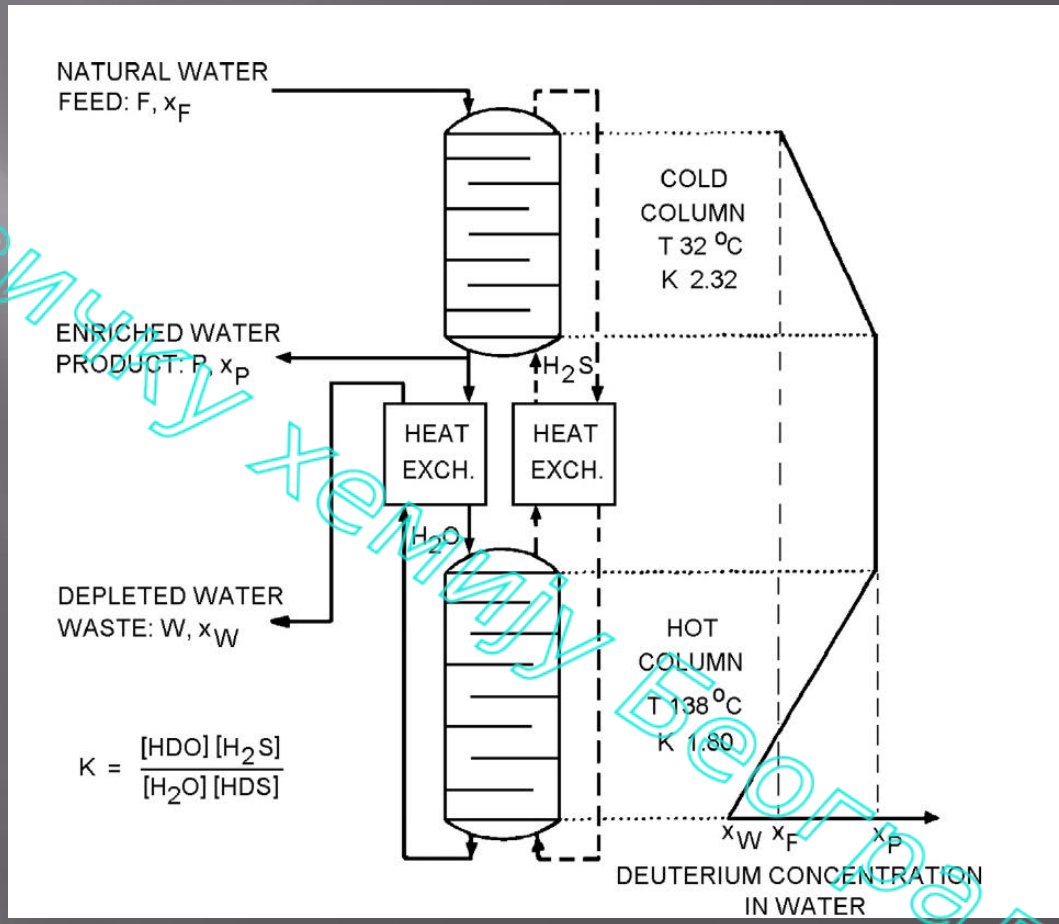
$$H_2O + HDS \Leftrightarrow HDO + H_2S$$

K=2,32 t=32^{o}C

K=1,80 t=138^{o}C

1200 t годишње D_2O се добија у Канади, САД и Индији

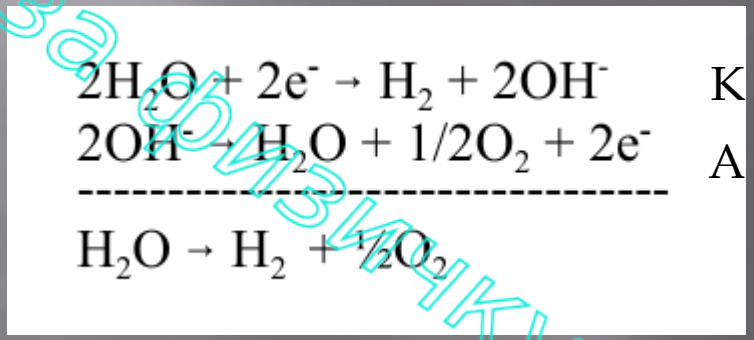
Обогаћење које се постиже овим процесом је око 15 %. 99 % даљом дестилацијом



Факултет за физичку хемију Београд

Добијање тешке воде електролизом

- Електролиза воде из алкалних раствора

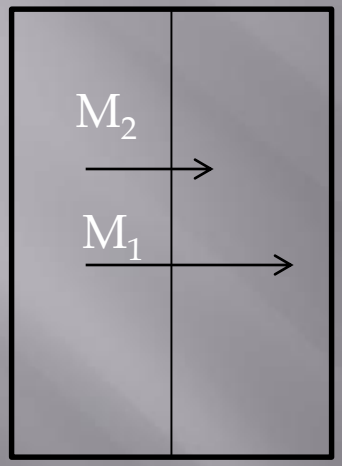


- Због мање брзине дисоцијације D_2O на катоди се издваја водоник осиромашен у деутеријуму, док је електролит обогаћен у D_2O
- Скупа технологија

Факултет за физичку хемију Београд

Дифузија гасова

- Базирана на зависности дифузионог коефицијента атома/молекула у гасу од масе



- Пример: Раздвајање $^{235}U/^{238}U$ при чему је уранијум у облику хексафлуорида
- UF_6
- $t>64\ ^{o}C$
- α=1,0043
- скуп процес

Факултет за физичку хемију Београд

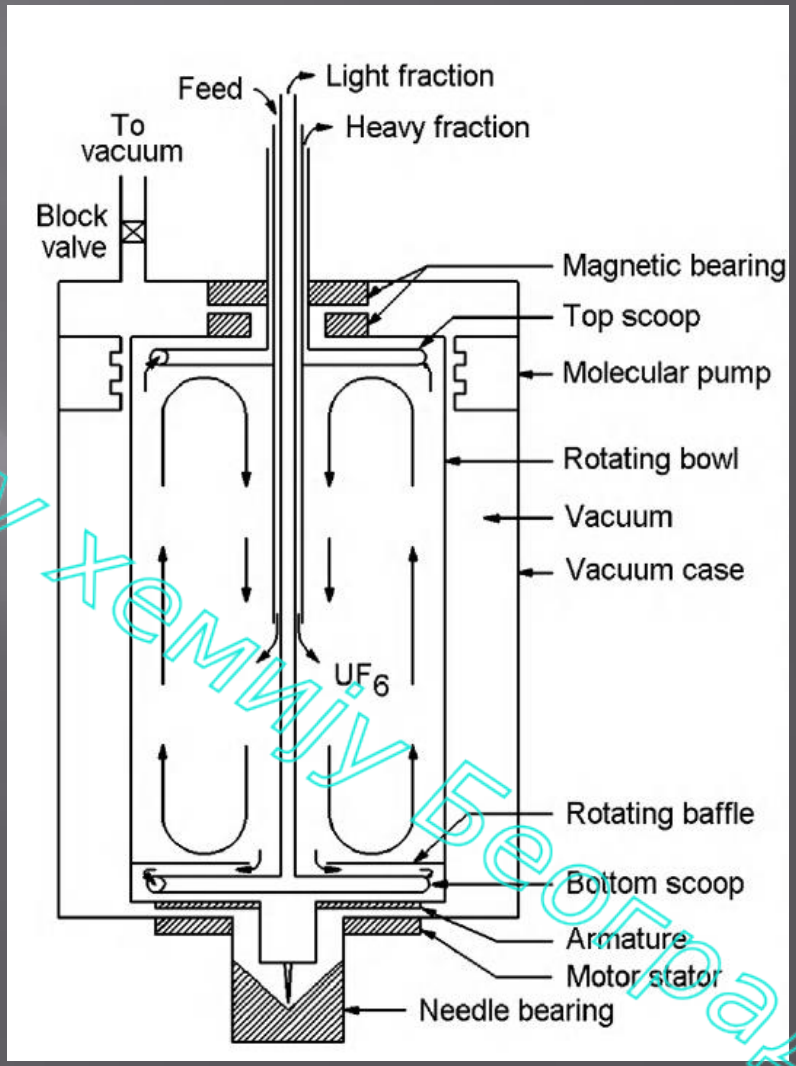
Гасно центрифугирање

$$\frac{x_p}{x_f} \approx e^{\xi n}$$

$$\xi = \frac{(M_H - M_L)10^{-3}v_r^2 r^2}{2RT}$$

Око 100 пута већи вршни сепарциони фактор

Утрошак енергије 1/10 од оне потребне за раздвајање дифузијом.



Факултет за физичку хемију Београд

Остали видови раздвајања/обогаћивања

- Електромагнетно
- Испаравање течног водоника
- Селективна ексцитација молекула са тежим изотопом

Факултет за физичку хемију Београд