

ЈЕЗГРА, ИЗОТОПИ И ИЗОТОПСКИ ЕФЕКТИ

Fakultet za fizicku hemiju

Врсте атомских језгара

- Језгро је састављено од нуклеона – протона и неутрона

$${}^A_Z\text{X} \quad A = Z + N$$

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

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

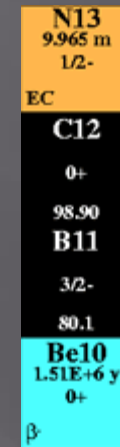
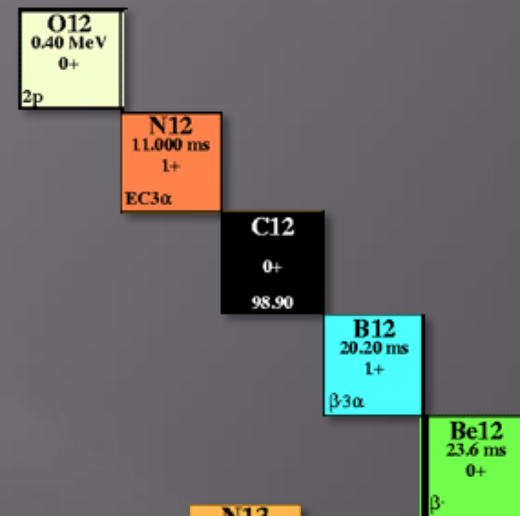
C11 20.39 m 3/2-	C12 0+	C13 1/2-	C14 5730 y 0+
EC	98.90	1.10	β^-

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

- ▣ **Изобари** су јегра елемената која имају **исти масени број $A = \text{const.}$**

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

- ▣ **Изомери** имају исте атомске и масене бројеве али су у различитом енергетском стању





- ▣ Изотопи
- ▣ Радиоизотопи
- ▣ Нуклид/нуклиди
- ▣ Радионуклид

Атомске масе нуклида и атомске масе елемената

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

$$m(^{12}\text{C}) = \frac{12}{1000N_A} = 1,992648 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$
$$1\textbf{u} = \textbf{1,66054} \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$E_u = mc^2 = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (2,998 \cdot 10^8)^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} =$$
$$= 1,4924 \cdot 10^{-10} \text{ J} = 931,5 \textbf{ MeV}$$

- ▣ 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
- ▣ $M(\text{Cl}) = 35,453u$
- ▣ $M(\text{Cu}) = 63,54u$

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

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

- ▣ Изотопски однос је количник атомских фракција одговарајућих изотопа

$$\zeta_1 = \frac{x_1}{x_2} = \frac{N_1}{N_2}$$

$$\zeta_2 = \frac{x_2}{x_3} = \frac{N_2}{N_3}$$

▣ Маса елемента је дата као

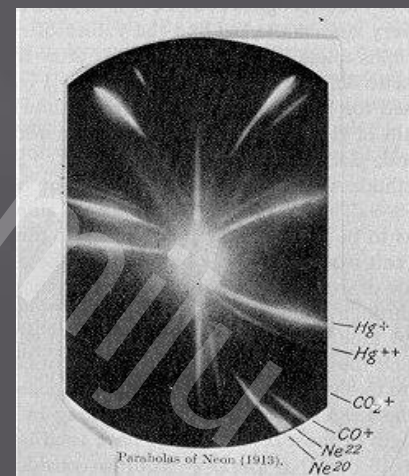
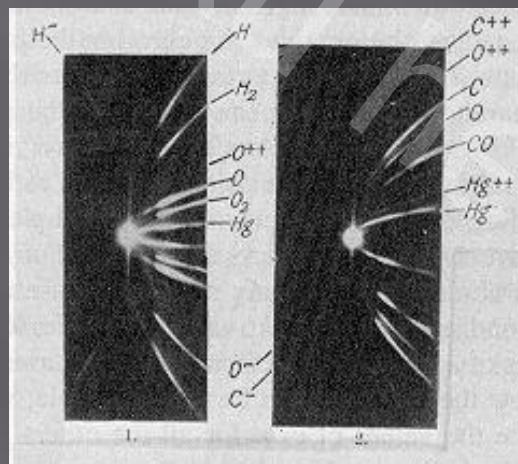
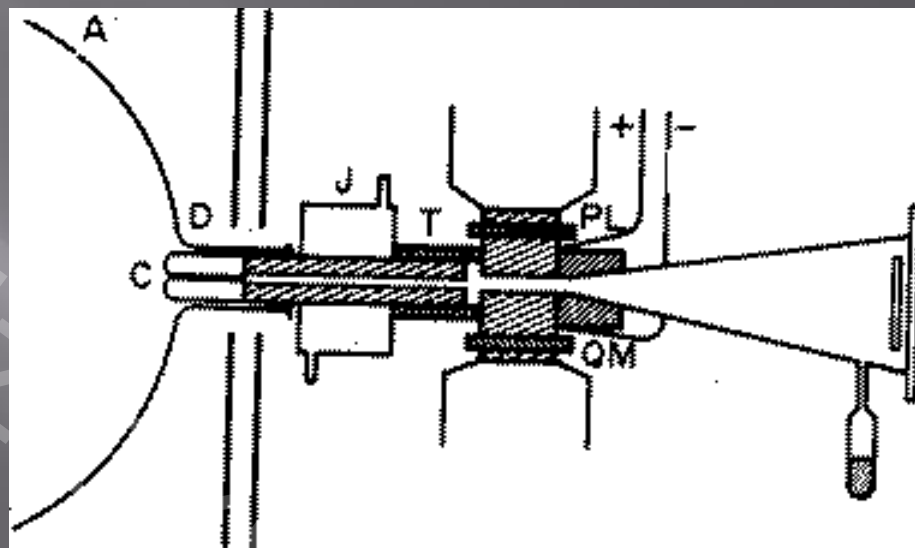
$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots = \sum x_i M_i$$

M_i су масе изотопа.

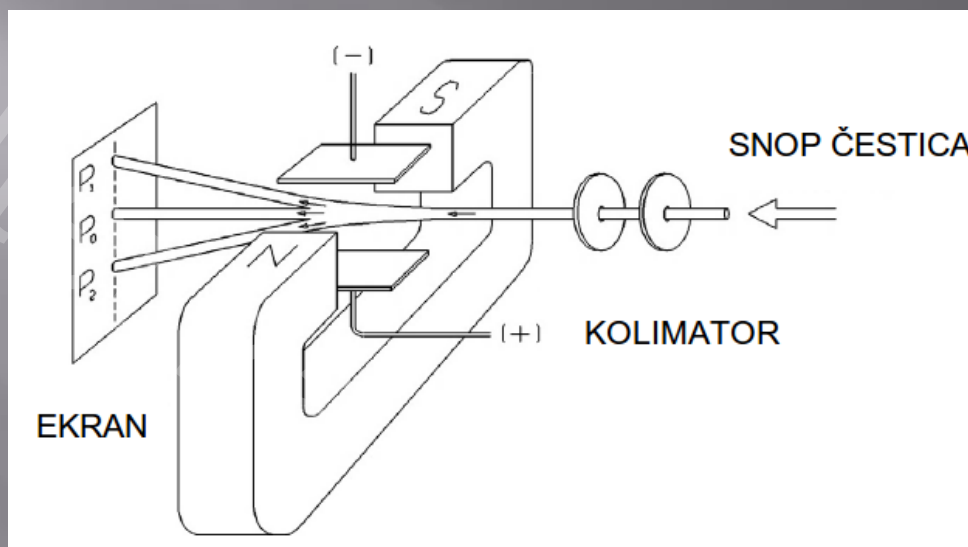
Елемент	Z	N	A	Атомска маса (u)	Заступљеност %	Маса елемента	Симбол
Водоник	1	0	1	1,007825	99,985	1,00797	^1H
	1	1	2	2,014102	0,0155		^2H , D
	1	2	3	3,016049	10^{-16}		^3H , T
Угљеник	6	6	12	12,000000	98,892	12,0112	^{12}C
	6	7	13	13,003355	1,108		^{13}C
Кисеоник	8	8	16	15,994915	99,759	15,999	^{16}O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

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.”



Масени спектрометар



У електричном пољу

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (1)$$

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

У магнетном пољу

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

- ▣ Када су електрична сила и магнетна сила једнаке

$$F_E = F_M \Rightarrow v = \frac{U}{B} \quad (4)$$

$$F_c = \frac{mv^2}{r} \quad (5)$$

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

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

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

Примене масене спектрометрије

- ▣ Одређивање атомских и молекулских маса
 $M/q \leq 400$
- ▣ Проучавање хемијски реакција у гасној фази
- ▣ Метод изотопског разблажења (за стабилне изотопе)
- ▣ Анализа чистоће гаса (нпр при сепрацији ^{238}U и ^{235}U у гасним центрифугама)
- ▣ Иструментална хемијска анализа
- ▣ Анализа продуката нуклеарних реакција

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

- ▣ У природи долази до промена у односима количина изотопа (фракционисања) и то у већој мери него што се очекује
- ▣ Фракционисање се највише запажа код лакших 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

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

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

Протијум и деутеријум НМР

- ▣ Због различитог спина, а тиме и магнетног момента ^1H и ^2H имају различите резонантне фреквенције за исту вредност магнетног 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

Изотопски ефекти код дифузије гасова

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \Rightarrow \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

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

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

$$\frac{\rho_{\text{D}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{20}{18} = 1,11$$

Изотопски ефекти који се испољавају у спектрима

Електронски спектри

- ▣ Ридбергова формула за добијање положаја линија у емисионом спектру водоника

- ▣ $\tilde{\nu}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 2, 3, 4 \dots n - 1$

- ▣ $\tilde{\nu}_D = R_D \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 2, 3, 4 \dots n - 1$

- ▣ $R_H = \frac{R_\infty}{\mu_H} \quad R_D = \frac{R_\infty}{\mu_D} \quad \frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e}$

- ▣ $\frac{1}{\mu_D} = \frac{1}{m_d} + \frac{1}{m_e} \quad \lambda_H = 656.285 \text{ nm} \quad \lambda_D = 656.106 \text{ nm}$

▣ Вибрациони спектри

Уколико се вибрације у двоатомском молекулу апроксимирају моделом хармонијског осцилатора

$$U = -\frac{1}{2}kx^2$$

одговарајће енергије вибрационих нивоа биће дате изразом

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

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

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

- ▣ 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

$$\frac{v_0^{XY}}{v_0^{XZ}} = \sqrt{\frac{\mu_{XZ}}{\mu_{XY}}}$$

- ▣ 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.

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
$\Delta\lambda$ calc.	1.793	1.326	1.185	1.119
$\Delta\lambda$ 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	—

▣ 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

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

- ▣ 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

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

Изотопски ефекат и хемијска равнотежа



$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \frac{[AX^*][BX]}{[AX][BX^*]}$$

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

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

- ▣ 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

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

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

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

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

За однос A_X/A_{X^*} добија се

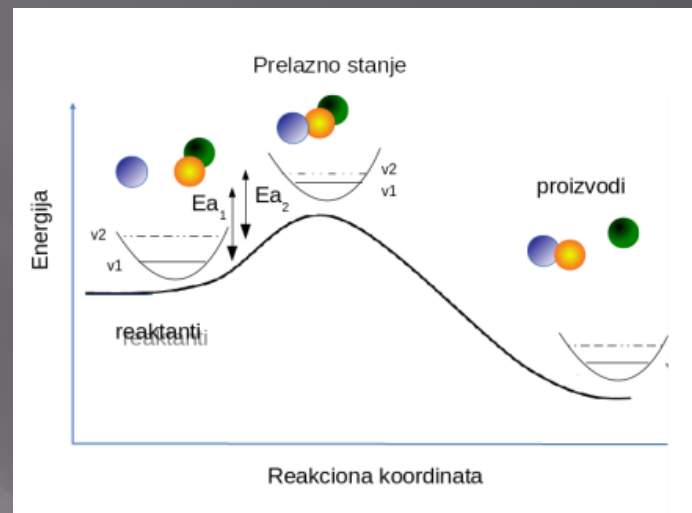
$$\frac{F_{AX}}{F_{AX^*}} = \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \kappa_s I^* (1 - e^{-h\nu/kT}) \frac{e^{-h\nu^*/2kT}}{[\kappa_s^* I (1 - e^{-h\nu^*/kT}) e^{-h\nu/2kT}]}$$

Изотопски ефекти у хемијској кинетици



$$\square \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A][BC] \quad (2)$$

$$\square \quad -\frac{d[A]}{dt} = \nu [ABC^\ddagger] \quad (3)$$



- 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

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

- Под претпоставком постојања динамичке равнотеже између активiranог комплекса и реактаната

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

- С друге стране имамо

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

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

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

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

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

Примене изотопских односа стабилних радионуклида

- ▣ Највећу примену нашли су у проучавању геолошких формација и процеса у њиховом формирању.
- ▣ Најчешће се користе изотопи лакших елемената због већег изотопског ефекта али и због тога што
 - Формирају ковалентне 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

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

Институт за физичку хемију

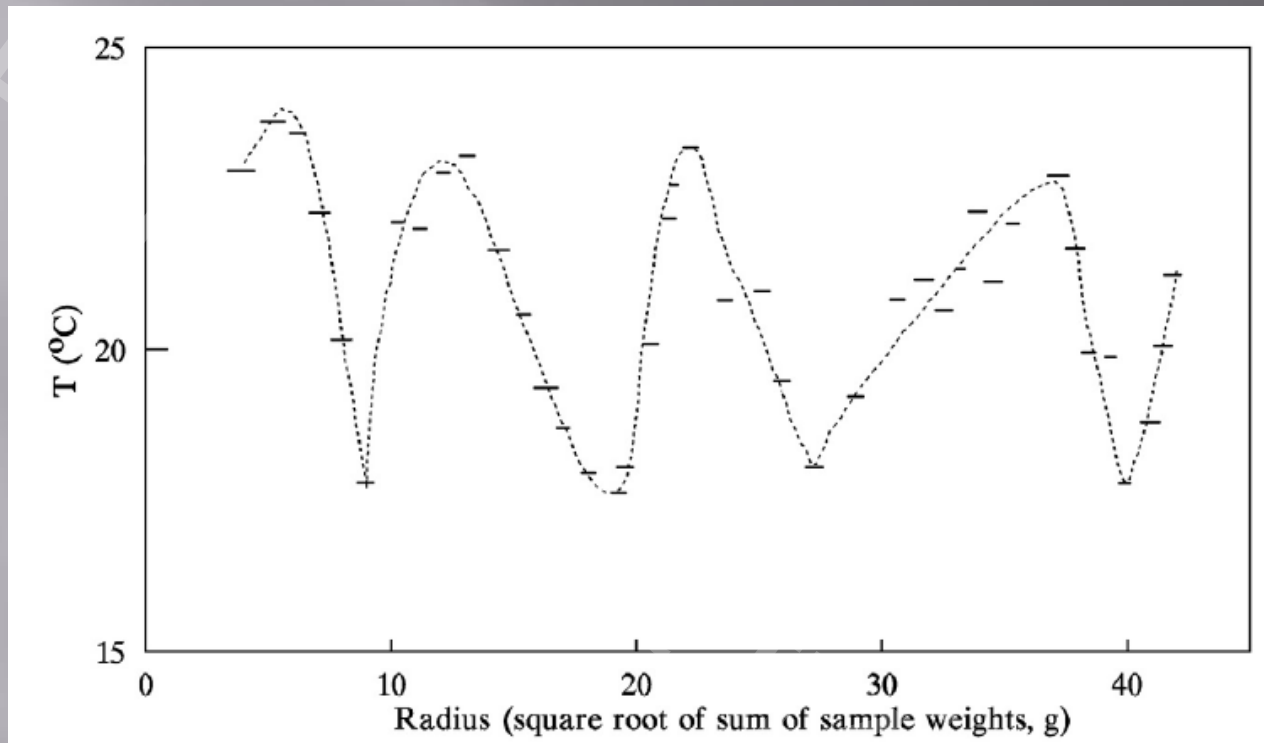
Проучавање температура формирања геолошких формација

- ▣ Карбонатни депозити



- ▣ Зависност константе равнотеже за ову реакцију се може одредити у експерименталним условима
- ▣ Пошто измена и процес настајања калцитних депозита зависи од температуре, могуће је на основу одређивања изотопског односа $^{18}O/^{16}O$ наћи температуру при њиховом формирању

$$T(^{\circ}C) = 1 + 5,44 \cdot 10^6(x_t - x_{18})$$



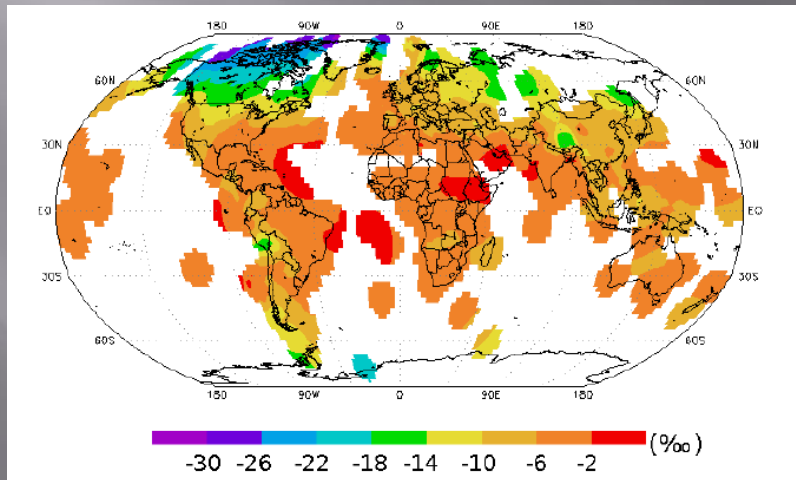
Узорци оклопа
шкољке из доба Јуре

- ▣ Метода комбинованог одређивања $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

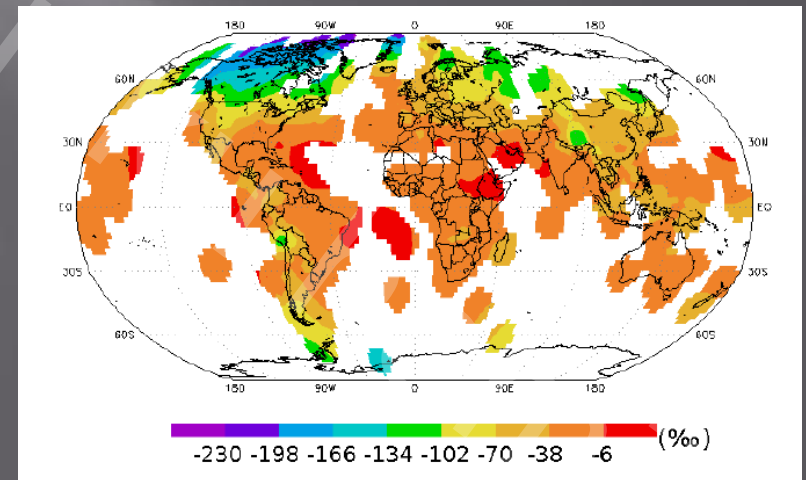


Проучавање хидролошких процеса мерењем D/H и $^{18}O/^{16}O$

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



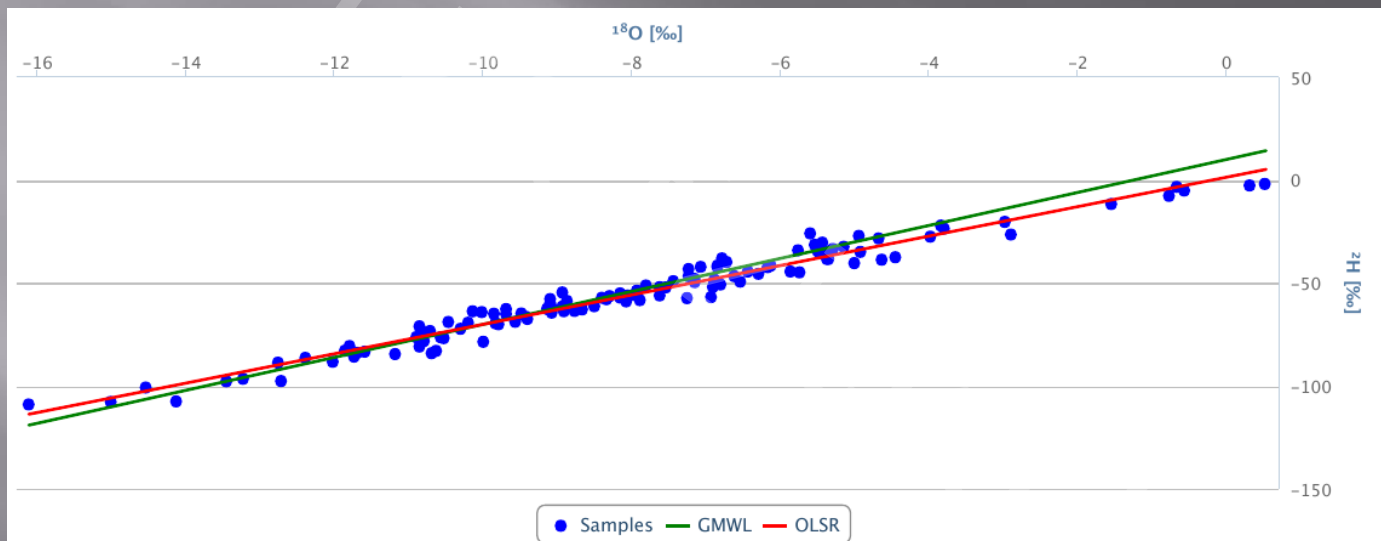
$\delta(^{18}O)$



$\delta(^2H)$

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

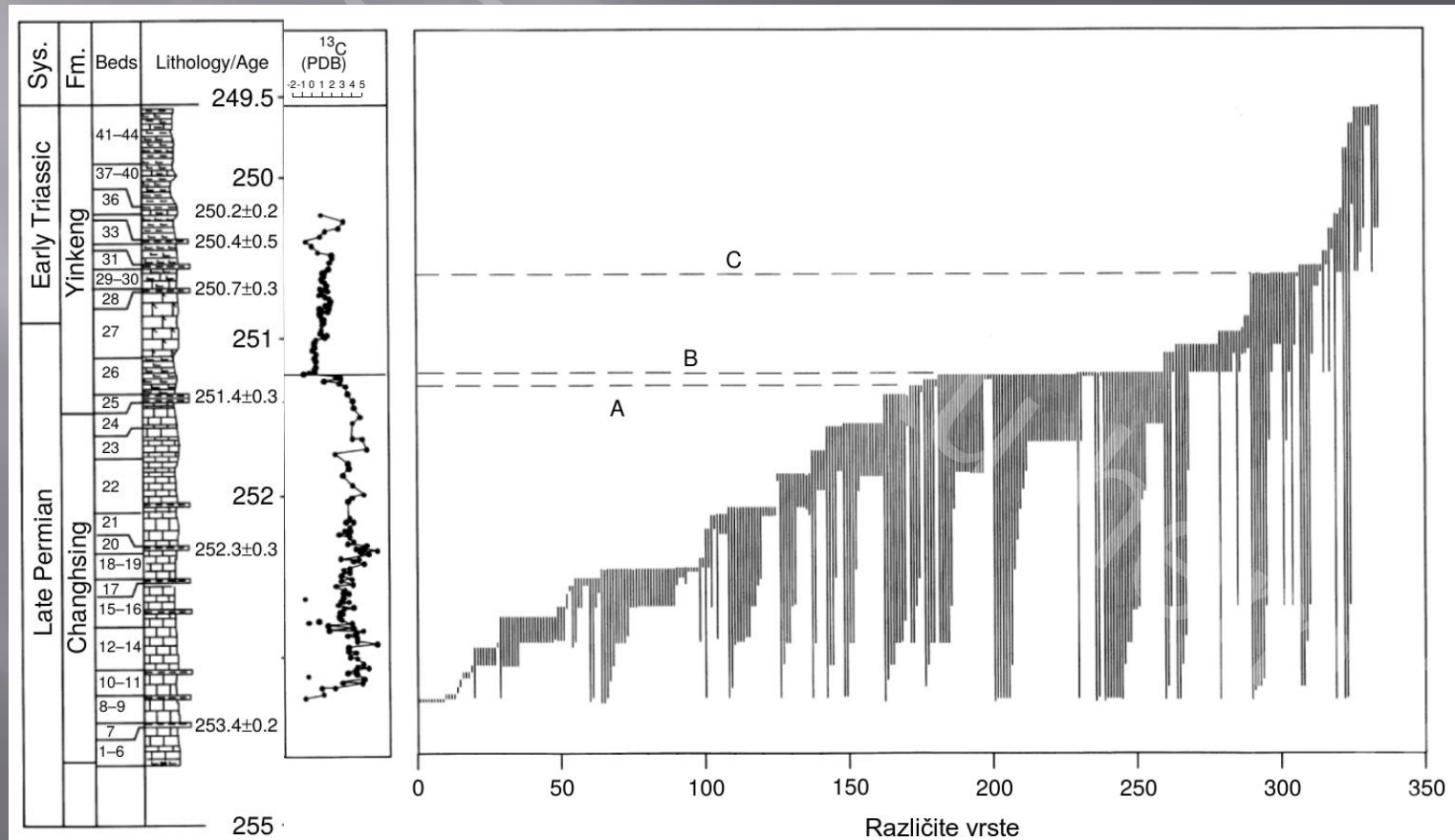
$$\delta(D) = 8\delta(^{18}\text{O}) + \delta$$



*извор IAEA Wiser Локација: Леон, Шпанија

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

- Билке и животиње имају нижи однос ових изотопа од стена



К-Т граница



Сепрација/обогаћивање изотопа

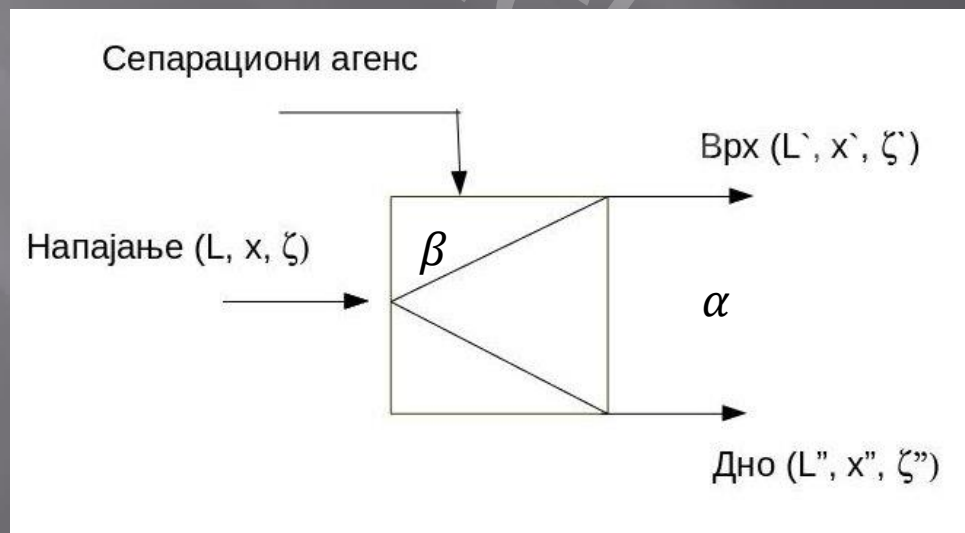
- ▣ Изотопски ефекат представља основ за раздвајање изотопа
- ▣ Изотопи који се најчешће обогаћују
- ▣ ^{235}U и ^2H (као D_2O) за примену у нуклеарној енергетици
- ▣ За примену у фузији ^6Li и ^3H
- ▣ У сврху обележавања (изотопско разблажење, биолошке анализе итд.) ^{13}C , ^{15}N ...
- ▣ Изотопски ефекат одређује природну сепарациону ефикасност

Подела сепарационих техника

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

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.)



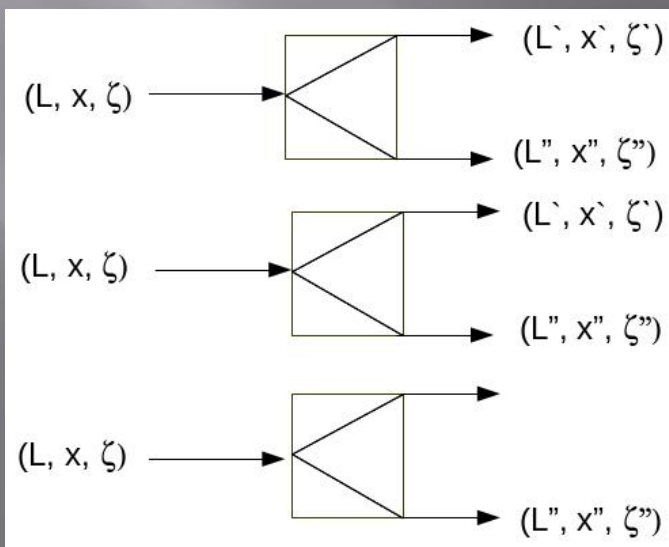
За сепарациону јединицу важи

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

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

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

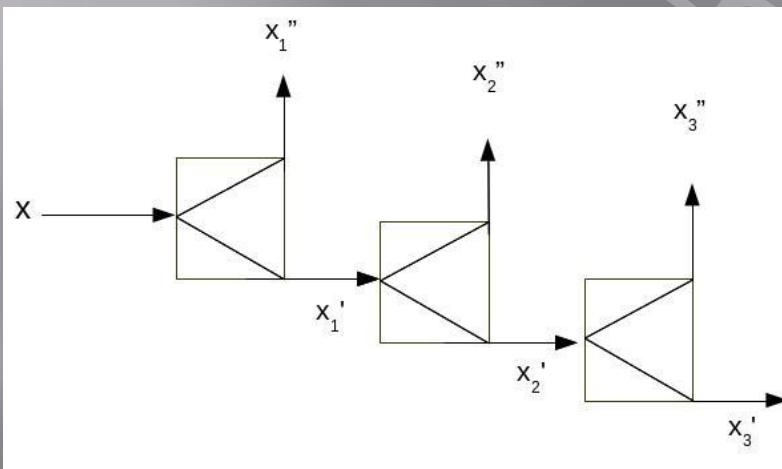
Вршни сепарациони фактор $\beta = \frac{\zeta'}{\zeta} = \frac{x'}{1-x'} / \frac{x}{1-x}$



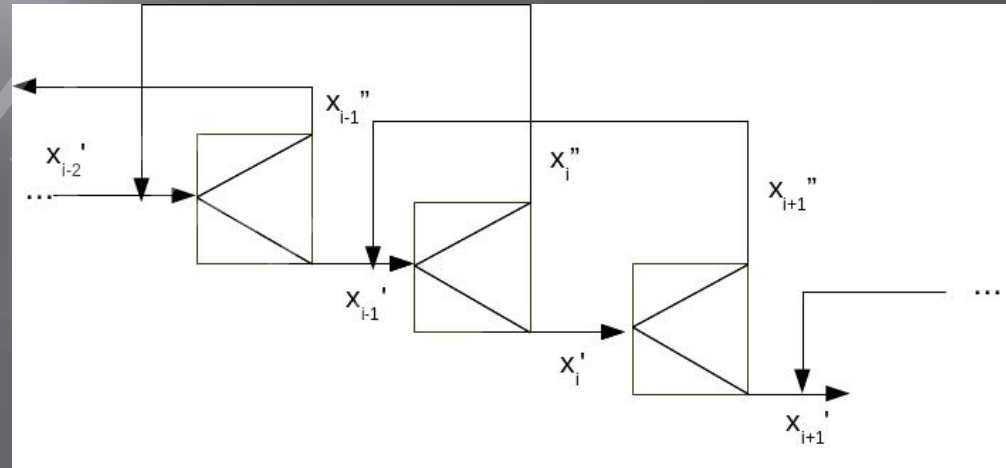
Сепарациони степен (ступањ)

Сепарациона каскада

- Сепарациону каскаду чини низ редно везаних сепарационих ступњева
- Могу бити просте и супротнострујне



Проста каскада



Супрострујна каскада

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

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 $\zeta'_n = \zeta_n = \beta^n \zeta$

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

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

Добијање тешке воде путем хемијске измене – GS процес

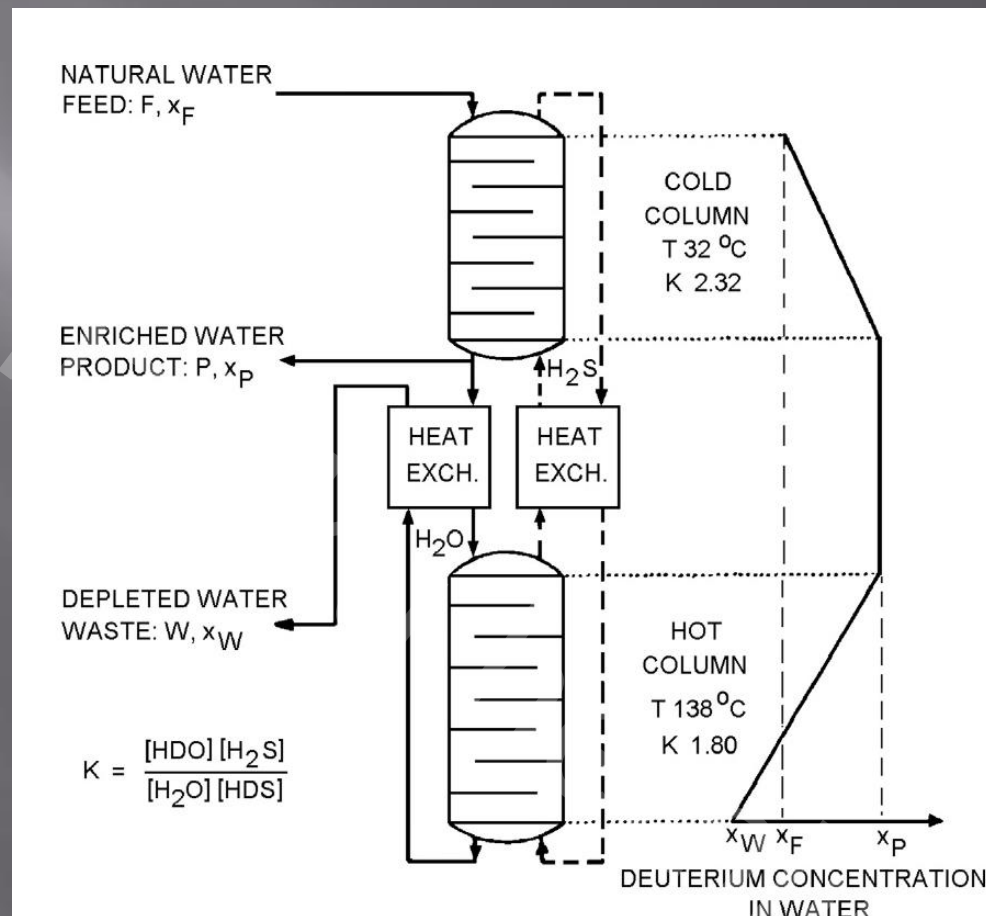


$$K=2,32 \quad t=32^{\circ}\text{C}$$

$$K=1,80 \quad t=138^{\circ}\text{C}$$

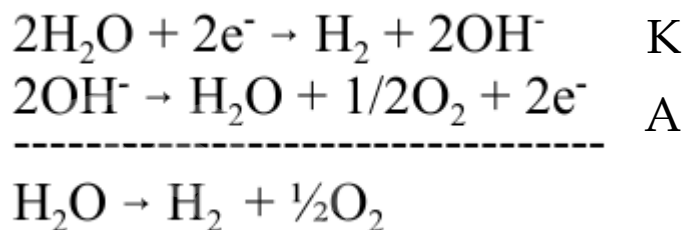
1200 t годишње D_2O се добија у
Канади, САД и Индији

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



Добијање тешке воде електролизом

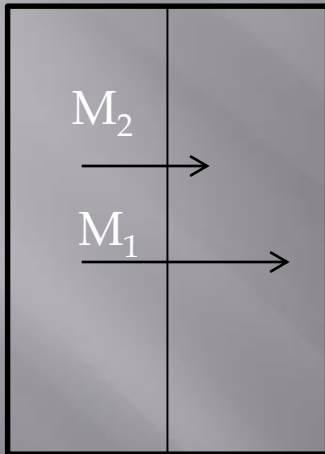
- ▣ Електролиза воде из алкалних раствора



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

Дифузија гасова

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



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

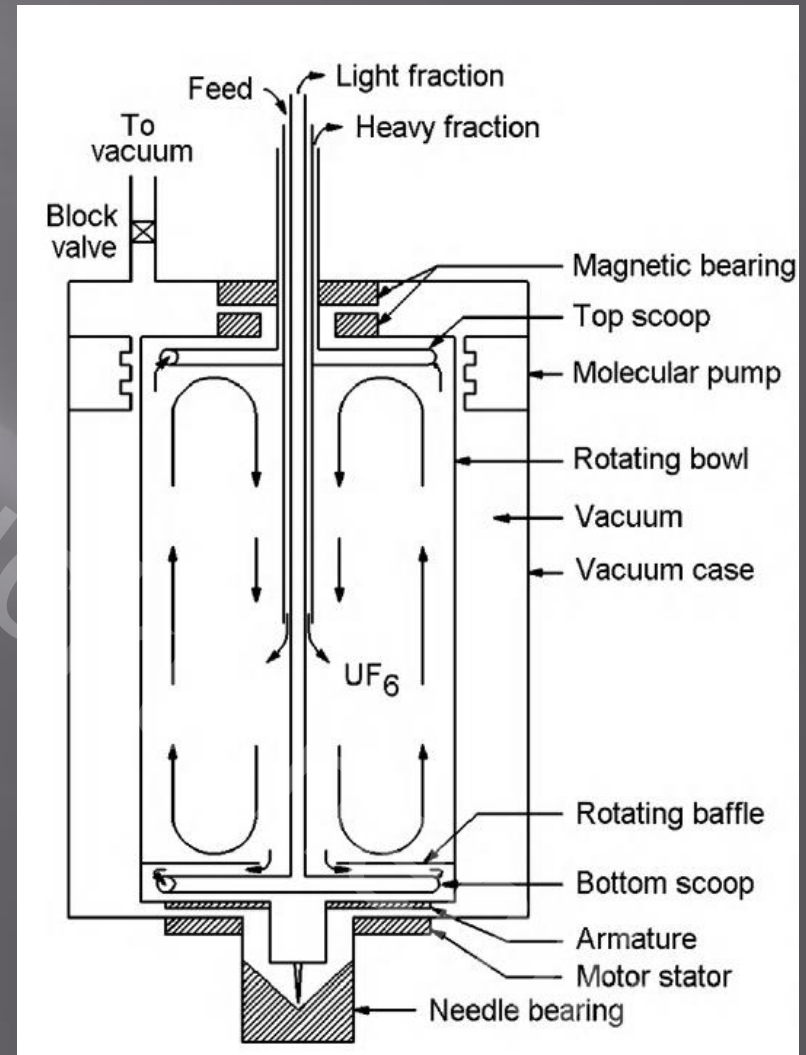
Гасно центрифугирање

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

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

Око 100 пута већи вршни
сепарциони фактор

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



Остали видови раздвајања/обогаћивања

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