

WFiIS	Kinga Jeleń Kamila Zaręba	Rok III	Grupa I
Pracownia Radiochemii	Kinetyka wymiany izotopowej w układzie homogenicznym		
Data wykonania: 29.04.2015	Data oddania: 12.05.2015	OCENA:	

WSTĘP TEORETYCZNY

Przez reakcję wymiany izotopowej rozumie się taką reakcję chemiczną, w czasie której izotopowe atomy określonego pierwiastka zamieniają się miejscami pomiędzy dwiema lub więcej cząsteczkami, w których występuje ten pierwiastek. Reakcję taką można zapisać w postaci :



gdzie X i *X są izotopami tego samego pierwiastka.

Gdy cząsteczki, pomiędzy którymi zachodzi wymiana znajdują się w różnych fazach mamy do czynienia z wymianą w układzie heterogenicznym, gdy w tych samych - z wymianą w układzie homogenicznym. Wymiana izotopowa nie prowadzi do zwykłych, chemicznych zmian układu. W idealnej wymianie izotopowej zakłada się chemiczną identyczność wszystkich izotopów wymieniającego się pierwiastka. Wobec tego istnieje potrzeba uzasadnienia termodynamicznych przyczyn tego procesu. Każdy samorzutnie biegnący proces prowadzi do zmniejszenia entalpii swobodnej układu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

gdzie: G – entalpia swobodna,
H – entalpia,
S – entropia,
T – temperatura

Zmiana entalpii swobodnej przy przejściu od stanu 1 do stanu 2 wyniesie:

$$\Delta G = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2)$$

Dla reakcji wymiany $H_1 \approx H_2$, więc:

$$\Delta G = -T\Delta S$$

Samorzutność reakcji jest więc wynikiem tendencji układu do osiągnięcia maksimum entropii. Przy równomiernym rozdzieleniu izotopów pomiędzy reagentami entropia jest zawsze większa, niż gdy ich rozkład jest nierównomierny; dlatego $\Delta S > 0$, a więc zgodnie z równaniem $\Delta G < 0$, co warunkuje samorzutność wymiany.

Charakterystyczne cechy reakcji wymiany izotopowej:

Specyficzność reakcji wymiany izotopowej związana z dużym podobieństwem wymieniających się nuklidów wynika z następujących cech charakterystycznych:

a) Efekt cieplny reakcji wymiany u wszystkich pierwiastków z wyjątkiem wodoru jest znikomo mały: $\Delta H \approx 0$.

Wynika to z małej różnicy zerowych drgań cząsteczek zawierających różne izotopy danego pierwiastka.

b) Stała równowagi K reakcji wymiany izotopowej jest bliska jedności (z dokładnością do efektów izotopowych, tzn. różnic we własnościach fizycznych cząsteczek izotopowych) dla wszystkich pierwiastków z wyjątkiem wodoru i nie zależy od temperatury. Wynika to z izobary van't Hoffa:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Ponieważ $\Delta H \approx 0$, stała równowagi nie powinna się zmieniać z temperaturą.

c) Energia aktywacji reakcji prostej i odwrotnej są sobie równe.

d) Stałe szybkości k reakcji prostej i odwrotnej są sobie równe.

e) Reakcje wymiany izotopowej nie prowadzą do zmian stężeń uczestniczących w nich związków chemicznych.

Mechanizmy reakcji wymiany izotopowej:

- mechanizm dysocjacyjny
- mechanizm asocjacyjny
- wymiana izotopowa zachodząca w wyniku przejścia elektronów.

PRZEBIEG ĆWICZENIA

- Na początku zmierzaliśmy tło naszych ośmiu pojemniczków pomiarowych. Wyniki zamieściliśmy w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki pomiarów tła naczynek pomiarowych.

Nazwa	Centroid		Area		Integral
y0	237	366,8	0	0	75
10	243	376,4	386	7,85	574
25	243	376,6	612	4,9	735
40	244	377,9	757	5,03	829
55	243	377,3	908	4,3	1125
70	243	377,4	1053	3,88	1270
∞	243	377,6	1330	3,6	1671

- Następnie przygotowaliśmy roztwór aktywny. Do $64\text{ cm}^3\text{ NaI}$ w alkoholu absolutnym dodałyśmy jedną kroplę Na^{131}I . Następnie $0,5\text{ cm}^3$ tego roztworu pobrałyśmy do próbki oznaczonej y_∞ .
- Potem dodałyśmy $8\text{ cm}^3\text{ C}_2\text{H}_5\text{I}$ do naszego roztworu aktywnego, po wymieszaniu pobrałyśmy 15 cm^3 do próbki i wstawiliśmy do łaźni wodnej na gotowanie przez 15min. Potem to ostudziliśmy i dodaliśmy do próbki ∞ .
- Od momentu zmieszania NaI wraz z $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ pobierałyśmy po 8 cm^3 odpowiednio po 10, 25, 40, 55 i 70 min. Pobrany roztwór wlewałyśmy do naczynek z zimną wodą, którą utrzymywałyśmy w temperaturze $\sim 0^\circ\text{C}$ (do naczynek dodawałyśmy kostki lodu).
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ jako nierozpuszczalny w wodzie wydzielał się i opadał na dno naczynka, natomiast NaI przechodził do fazy wodnej.
- Fazę wodną zlewałyśmy do pojemnika na odpady promieniotwórcze, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ wraz z możliwie jak najmniejszą fazą wodną przelewałyśmy do probówek szkalnych i jeszcze pipetką odciągałyśmy fazę wodną, następnie przepłukiwałyśmy osad paroma kroplami zimnej wody, poczym też ją odciągaliśmy. Na tak wypłukany $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ wlewaliśmy $1 - 2\text{ cm}^3$ zimnej wody aby zabezpieczyć go przed parowaniem.
- Na koniec ze szkalnych probówek pobierałyśmy pipetą ok. $0,5\text{ cm}^3$ naszego $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ do naczynek pomiarowych. Pomiary aktywności zmieszczone są w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki pomiarów dla naczynek pomiarowych.

Nazwa	Centroid		Area		Integral
y0	241	374,5	9916	1,17	11177
10	242	374,8	6786	1,41	7627
25	242	374,8	12679	1,03	14261
40	242	374,6	20397	0,82	23005
55	242	374,7	29604	0,67	33316
70	242	374,6	35168	0,62	39471
∞	242	374,7	60882	0,47	67872

Prawy marker ustawiony był na 413,4keV, natomiast lewy na 323,1keV. Każdy pomiar trwał $t = 100s$.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Na początku od naszych wyników odjęłyśmy tło oraz obliczyłyśmy niepewności naszych obliczeń.

Niepewność tła oraz liczby zliczeń obliczyłyśmy ze wzoru:

$$u(N) = \sqrt{N}$$

Natomiast po odjęciu tła, niepewność liczby zliczeń obliczono korzystając ze wzoru na przenoszenie niepewności:

$$u(N - \text{tło}) = \sqrt{u(N)^2 + u(\text{tło})^2}$$

Tabela 3. Liczba zliczeń wraz z niepewnościami.

Nazwa	Area		u(N)	u(tł0)	N-tł0	u(N-tł0)
	N	±				
y0	9916	1,17	100	100	9916	100
10	6786	1,41	82	82	6400	85
25	12679	1,03	113	113	12067	115
40	20397	0,82	143	143	19640	145
55	29604	0,67	172	172	28696	175
70	35168	0,62	188	188	34115	190
∞	60882	0,47	247	247	59552	249

- Przedstawienie graficzne zależności $-\ln(1 - F) = f(t)$

Stopień wymiany wyznaczamy ze wzoru

$$F = \frac{N_i}{N_\infty}$$

$$u(F) = \sqrt{\left(\partial \frac{x_i}{x_\infty} \cdot u(x_i)\right)^2}$$

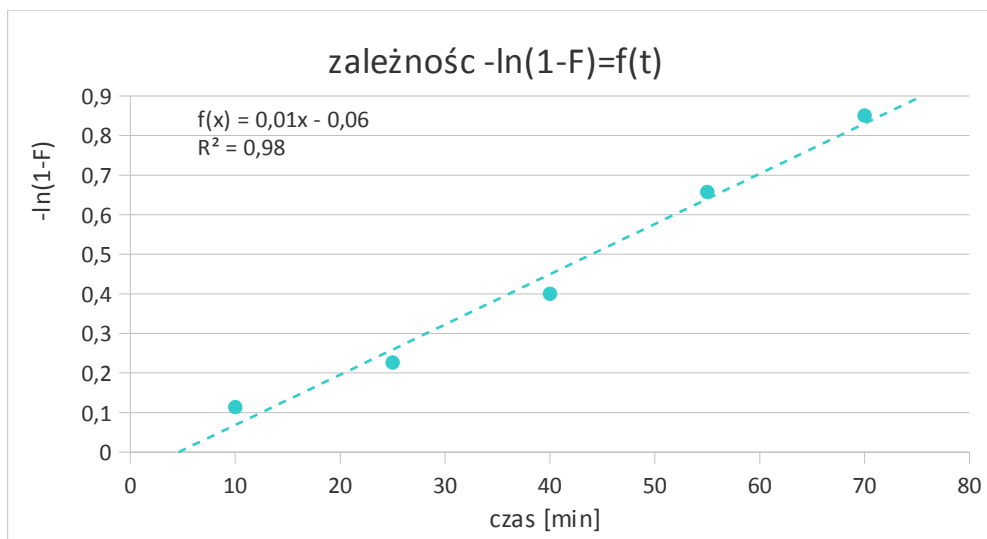
gdzie:

i – oznacza numer próbki

Tabela 4.

	F	u(F)	-LN(1-F)	u(-LN(1-F))	czas
y0	-		-		-
10	0,107	0,002	0,114	0,002	10
25	0,203	0,004	0,226	0,005	25
40	0,329	0,005	0,400	0,007	40
55	0,482	0,015	0,658	0,158	55
70	0,573	0,006	0,851	0,010	70
N	1	0,011	-	-	∞

Na podstawie danych z tabeli sporządzono wykres 1, na którym dopasowano prostą regresji – funkcję liniową.



Wykres 1. Przedstawienie zależności $-\ln(1 - F) = f(t)$

Z funkcji LINEST w programie Microsoft Excel otrzymaliśmy wartości współczynników funkcji liniowej wraz z niepewnościami:

$$A = 0,0127, \quad u(A) = 0,0009$$

$$B = -0,0583, \quad u(B) = 0,0435$$

- Po przekształceniu wzoru Mc'Kaya, wyrażenie na współczynnik kierunkowy tej

$$A = \frac{a+b}{a \cdot b} \cdot r \quad \text{I} \quad r = \frac{A \cdot a \cdot b}{a+b}$$

prostej przybiera postać:

Wartości a i b są powiązane ze stężeniami substratów oraz produktów reakcji wymiany w następujący sposób:

$$a = [C_2H_5I] + [C_2H_5^{131}I]$$

$$b = [Na^{131}I] + [NaI]$$

Stężenie a i jego niepewność

$$a = \frac{n_{(C_2H_5I)}}{V_r} = \frac{m_{(C_2H_5I)}}{(V_r M_{(C_2H_5I)})} = \frac{(\rho_{(C_2H_5I)} V_{(C_2H_5I)})}{(V_r M_{(C_2H_5I)})} = \frac{\left(1,93 \frac{g}{cm^3} 8 cm^3\right)}{\left(71,5 cm^3 156 \frac{g}{mol}\right)}$$

$$= 1,38 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{cm^3} = 1,38 M$$

gdzie:

$\rho = 1,93 g/cm^3$ - gęstość jodku etylu

$V_{C_2H_5I} = 8 cm^3$ - objętość jodku etylu

$V_r = 71,5 cm^3$ - objętość roztworu

$M_{C_2H_5I} = 156 g/mol$ - masa molowa jodku etylu

$$u(V_{63,5} + V_8) \approx u(V_{63,5}) \approx u(V_{64}) = \frac{2 \text{ cm}^3}{\sqrt{3}} = 1,2 \text{ cm}^3$$

$$u(V_{0,5}) = \frac{0,01 \text{ cm}^3}{\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$$

$$u(V_8) = \frac{0,01 \text{ cm}^3}{\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Niepewność policzyliśmy ze wzoru:

$$u(a) = \sqrt{\left[\frac{\partial a}{\partial V_{63,5}} u(V_{63,5}) \right]^2}$$

$$u(a) = \sqrt{\left[-\frac{V_8}{(V_8 + V_{63,5})^2} u(V_{63,5}) \right]^2}$$

$$u(a) = 0,13 \text{ cm}^3$$

Stężenie b i jego niepewność

$$b = \frac{n_{\text{NaI}}}{V_r} = \frac{m_{\text{NaI}}}{(V_r M_{\text{NaI}})} = \frac{(\rho_{\text{NaI}} V_{\text{NaI}})}{(V_r M_{\text{NaI}})} = \frac{(0,07 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} 63,5 \text{ cm}^3)}{(71,5 \text{ cm}^3 154 \frac{\text{g}}{\text{mol}})} = 0,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} = 0,4 \text{ M}$$

gdzie:

$\rho_{\text{NaI}} = 0,07 \text{ g/cm}^3$ - gęstość jodku sodu

$V_{\text{NaI}} = 63,5 \text{ cm}^3$ - objętość jodku sodu

$V_r = 71,5 \text{ cm}^3$ - objętość roztworu

$M_{\text{NaI}} = 154 \text{ g/mol}$ - masa molowa jodku sodu

Niepewność policzyliśmy ze wzoru:

$$u(b) = \sqrt{\left[\frac{\partial b}{\partial V_{63,5}} u(V_{63,5}) \right]^2}$$

$$u(b) = \sqrt{\left[\frac{V_8}{(V_8 + V_{63,5})^2} u(V_{63,5}) \right]^2}$$

$$u(b) = 0,13 \text{ cm}^3$$

- **Szybkość wymiany**

$$r = \frac{A \cdot a \cdot b}{a + b} = 0,0127 \cdot \frac{1,38 \cdot 0,4}{1,38 + 0,4} = 3,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{dm}^3}$$

Niepewność obliczamy po raz kolejny korzystając z prawa przenoszenia niepewności:

$$u(r) = \sqrt{\left[\frac{\partial r}{\partial \alpha} u(\alpha)\right]^2 + \left[\frac{\partial r}{\partial a} u(a)\right]^2 + \left[\frac{\partial r}{\partial b} u(b)\right]^2}$$

$$u(r) = \sqrt{\left[\frac{ab}{a+b} u(\alpha)\right]^2 + \left[\frac{b^2 \alpha}{(a+b)^2} u(a)\right]^2 + \left[\frac{a^2 \alpha}{(a+b)^2} u(b)\right]^2}$$

$$u(r) = 0,07 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{dm}^3}$$

- **Stała szybkości wymiany**

$$r = k \cdot a \cdot b \quad \text{I} \quad k = \frac{r}{a \cdot b} \quad - \text{stała szybkości wymiany}$$

$$k = \frac{r}{a \cdot b} = 7,07 \cdot 10^{-3} \frac{\text{dm}^3}{\text{min} \cdot \text{mol}}$$

Z prawa przenoszenia niepewności:

$$u(k) = \sqrt{\left[\frac{\partial k}{\partial r} u(r)\right]^2 + \left[\frac{\partial k}{\partial a} u(a)\right]^2 + \left[\frac{\partial k}{\partial b} u(b)\right]^2}$$

$$u(k) = \sqrt{\left[\frac{u(r)}{ab}\right]^2 + \left[-\frac{r}{a^2 b} u(a)\right]^2 + \left[-\frac{r}{ab^2} u(b)\right]^2}$$

$$u(k) = 0,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{dm}^3}{\text{min} \cdot \text{mol}}$$

- **Czas połowicznej wymiany**

Czas połowicznej wymiany oznacza taką wartość na osi czasu, dla której $F = \frac{1}{2}$:

$$-\ln(1-F) = \frac{(a+b)}{(a \cdot b)} \cdot r \cdot t$$

$$dla F = \frac{1}{2}:$$

$$-\ln(1 - (\frac{1}{2})) = \frac{(a+b)}{(a \cdot b)} \cdot r \cdot t_{(\frac{1}{2})}$$

$$-\ln(\frac{1}{2}) = \ln(2)$$

$$t_{(\frac{1}{2})} = \frac{(a \cdot b)}{(a+b)} \frac{(\ln(2))}{r}$$

$$t_{(\frac{1}{2})} = \frac{(a \cdot b)}{(a+b)} \frac{\ln(2)}{r} = \frac{\ln(2)}{A} = 54,33 [min]$$

$$u(t_{1/2}) = \sqrt{\left[\frac{\partial t_{1/2}}{\partial a} u(a)\right]^2 + \left[\frac{\partial t_{1/2}}{\partial b} u(b)\right]^2 + \left[\frac{\partial t_{1/2}}{\partial r} u(r)\right]^2}$$

$$u(t_{1/2}) = \sqrt{\left[\frac{b^2 \ln 2}{r(a+b)} u(a)\right]^2 + \left[\frac{a^2 \ln 2}{r(a+b)} u(b)\right]^2 + \left[-\frac{ab \ln 2}{r^2(a+b)} u(r)\right]^2}$$

$$u\left(t_{(\frac{1}{2})}\right) = 22,02 min$$

- Bilans znacznika

$$\frac{0,5cm^3 - 9916}{64cm^3 - y}$$

$$y_0 = 1269248 \text{ zliczeń}$$

$$u(y_0) = \sqrt{\left(\left(\frac{(V_{NaI} \cdot \Delta N_y)}{(V_{próbk})}\right)^2 + \left(\frac{(N_y \cdot \Delta V_{NaI})}{V_{próbk}}\right)^2\right)} = 1126$$

$$\frac{0,5cm^3 - 60882}{8cm^3 - d}$$

$$x = 974112 \text{ zliczeń}$$

$$u(x) = \sqrt{\left(\left(\frac{(V_{C2H5I} \cdot \Delta N_x)}{(V_{próbk})}\right)^2 + \left(\frac{(N_x \cdot \Delta V_{C2H5I})}{V_{próbk}}\right)^2\right)} = 9987$$

- Bilans równowagi

$$\frac{x}{a} = 705878$$

$$u\left(\frac{x}{a}\right) = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta x}{a}\right)^2 + \left(\frac{x \cdot \Delta a}{a^2}\right)^2\right)} = 5742$$

$$\frac{y_0}{a+b} = 713060$$

$$u\left(\frac{y_0}{a+b}\right) = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta y}{(a+b)}\right)^2 + \left(\frac{y \cdot \Delta a}{(a+b)^2}\right)^2 + \left(\frac{y \cdot \Delta b}{(a+b)^2}\right)^2\right)} = 9412$$

WNIOSKI

Celem ćwiczenia było zapoznanie z kinetyką reakcji wymiany izotopowej w układzie homogenicznym i jej mechanizmami.

Wyznaczając zależność na wykresie otrzymujemy prostą przedstawiającą równanie Mc'Kaya, a wyznaczone przez nas wielkości okazały się być obarczone bardzo niewielkimi niepewnościami, co potwierdza efektywność wykonania ćwiczenia.

Natomiast bilans równowagi pokazał, że $\frac{x}{a}$ jest dla większego przybliżenia równy $\frac{y_0}{a+b}$.