|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| WFiIS | Paweł Różycki  Aleksandra Tyrawska | | Rok III | Grupa I | Zespół I |
| LABORATORIUM RADIOCHEMIA | **Kinetyka wymiany izotopowej w układzie homogenicznym.** | | | | Nr ćwiczenia **11** |
| Data wykonania: 27.04.2015 | Data oddania: 03.06.2015 | Zwrot do poprawy: | Data oddania: | Data zaliczenia: | Ocena: |

**I CEL ĆWICZENIA I APARATURA**

Celem wykonywanego ćwiczenia było poznanie metody izotopowej wykorzystywanej do zbadania kinetyki wymiany izotopowej w układzie NaI – C2H5I.

Aparatura i odczynniki użyte w ćwiczeniu:

* Zestaw pomiarowy z licznikiem scyntylacyjnym
* Domek pomiarowy
* Przyrządy i szkło laboratoryjne
* Termostat wodny
* Roztwór NaI w alkoholu absolutnym (7g NaI / 100cm3 alkoholu)
* Roztwór Na131I w alkoholu absolutnym
* Jodek etylu C2H5I

**II WSTĘP TEORETYCZNY**

Reakcja wymiany izotopowej to taka reakcja chemiczna, w czasie której izotopowe atomy jednego pierwiastka zamieniają się miejscami pomiędzy dwiema lub więcej cząsteczkami, w których występuje dany pierwiastek. Reakcja taka ma postać:

AX + B \*X A \*X + BX

gdzie: X i \*X są izotopami danego pierwiastka.

Gdy cząsteczki, pomiędzy którymi zachodzi wymiana znajdują się w różnych fazach, mamy do czynienia z wymianą w układzie heterogenicznym, natomiast gdy w tych samych - z wymianą w układzie homogenicznym. Zakładając ze wszystkie izotopy danego pierwiastka są chemicznie identyczne, pojawia się potrzeba uzasadnienia termodynamicznych przyczyn tego procesu. Samorzutność reakcji jest niczym innym jak tendencją układu do osiągania maksimum entropii. Przy rozdzieleniu izotopów pomiędzy reagentami entropia jest zawsze większa, niż gdy ich rozkład jest nierównomierny.

Wyróżniamy trzy mechanizmy reakcji wymiany izotopowej:

1. Mechanizm dysocjacyjny.
2. Mechanizm asocjacyjny.
3. Wymiana izotopowa zachodzące w wyniki przejścia elektronów.

Granica między mechanizmami 1. i 2. Jest niewielka. Głównym warunkiem pozwalającym rozróżnić oba mechanizmy jest kolejność zachodzących procesów. Ważną rolę w rozróżnianiu pełni także względna szybkość wymiany (najwolniejszy proces decyduje o szybkości całej reakcji).

Charakterystyczne cechy reakcji wymiany izotopowej:

1. Efekt cieplny reakcji wymiany u wszystkich pierwiastków z wyjątkiem wodoru jest znikomo mały.

Jest to skutek małej różnicy zerowych drgań cząsteczek zawierających różne izotopy danego pierwiastka.

1. Stała równowagi reakcji wymiany izotopowej: (z dokładnością do efektów izotopowych) dla wszystkich pierwiastków z wyjątkiem wodoru i nie zależy od temperatury. Wynika to z izobary van't Hoffa:

Ponieważ , stała równowagi nie powinna się zmieniać z temperaturą.

1. Energia aktywacji reakcji prostej i odwrotnej są sobie równe. Efekt cieplny dowolnej reakcji odwracalnej jest równy różnicy energii reakcji prostej i odwrotnej:

Ponieważ , więc

1. Stałe szybkości reakcji prostej i odwrotnej są sobie równe.

Ponieważ , więc .

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

W naszym doświadczeniu mamy do czynienia z następującą reakcją wymiany:

Jeżeli stężenia molowe oznaczymy w następujący sposób:

To całkowite stężenie 131I wynosi .

Po osiągnięciu równowagi () stężenia molowe wynoszą: , *,* .

Stopień wymiany definiujemy wówczas jako:

Rośnie on od 0 (dla ) do 1 (dla ).

Przy założeniu, że stała równowagi reakcji wymiany , a tym samym stałe szybkości reakcji w obu kierunkach są jednakowe, wprowadzamy równanie Mc’Kaya:

Wielkość , gdzie nazywamy stalą szybkości reakcji wymiany izotopowej. Równanie Mc’Kaya można zapisać:

Szybkość wymiany można wyznaczyć z czasu połowicznej wymiany (czasu w którym osiągnie wartość :

**III WYKONANIE ĆWICZENIA**

1. Zmierzyliśmy tło naczynek pomiarowych, służących do badania próbek oznaczonych: 10, 25, 40, 55, 70, , y0.
2. Do zlewki wlaliśmy 63cm3(1cm3) NaI w alkoholu absolutnym (odmierzone cylindrem), do którego dodaliśmy następnie dwie krople preparatu promieniotwórczego (Na131I w alkoholu absolutnym). Tak otrzymany roztwór dokładnie wymieszaliśmy.
3. Do naczynka pomiarowego odmierzyliśmy 0,5cm3 otrzymanego roztworu.
4. Do pozostałej części dodaliśmy 8,2cm3 jodku etylu C2H5I. W tym momencie włączyliśmy stoper.
5. Z roztworu C2H5I i Na131I w alkoholu pobraliśmy 15cm3 w celu otrzymania próbki . W tym celu podgrzewaliśmy ją za pomocą kubka (udało nam się to dopiero po upływie znacznego czasu), a następnie pozostawiliśmy do wystygnięcia przez 15 min.
6. Do zlewek opisanych jako 10, 25, 40, 55, 70 oraz dodaliśmy kilka kostek lodu i uzupełniliśmy zimną wodą zgodnie z programem ćwiczenia.
7. Następnie z roztworu C2H5I i Na131I pobieraliśmy przy pomocy pompki po 8cm3 dodając je do odpowiednich zlewek. Przeprowadzaliśmy ten proces w czasie , , , oraz min. Powstałe roztwory dokładnie mieszaliśmy przy pomocy bagietki i pozostawiliśmy do wydzielenia się jodku etylu. Analogiczny proces został przeprowadzony w przypadku roztworu C2H5I i Na131I poddanego wrzeniu, przelewając całą jego ilość do zlewki .
8. Fazę wodną zlaliśmy do pojemnika na odpady.
9. Do wypłukanego jodku etylu dodawaliśmy 1cm3 wody w celu zabezpieczenia przed parowaniem.
10. Pobraliśmy po 0,5cm3 z fazy organicznej do odpowiednich naczynek pomiarowych a następnie zmierzyliśmy ich częstość zliczeń przy pomocy detektora scyntylacyjnego.

**IV OPRACOWANIE WYNIKÓW**

W pierwszym etapie ćwiczenia dokonaliśmy pomiaru tła poszczególnych naczynek pomiarowych. Każdy z tych pomiarów trwał 100 sekund. Otrzymaliśmy wyniki zarówno w trybie Area jak i Integral- w dalszej analizie danych posłużymy się tylko wartościami, uzyskanymi w trybie Integral. Niepewność otrzymanej liczby zliczeń stanowi pierwiastek kwadratowy z tej liczby.

**Tabela 1**. Zestawienie wyników pomiaru liczby zliczeń dla naczynek pomiarowych.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Oznaczenie naczynka** | **Liczba zliczeń** | **Niepewność** |
|  | 119 | 11 |
| 10 | 710 | 27 |
| 25 | 1189 | 34 |
| 40 | 1555 | 39 |
| 55 | 1999 | 45 |
| 70 | 2390 | 49 |
| ∞ | 3427 | 59 |

Podczas wykonywania ćwiczenia otrzymywaliśmy kolejno poszczególne próbki, które następnie poddawane były pomiarom liczby zliczeń. Wyniki tych pomiarów zestawiliśmy w tabeli.

**Tabela 2**. Zestawienie wyników pomiaru liczby zliczeń dla mierzonych próbek.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Oznaczenie naczynka** | **Liczba zliczeń** | **Niepewność** |
|  | 36173 | 190 |
| 10 | 35825 | 189 |
| 25 | 64269 | 254 |
| 40 | 100900 | 318 |
| 55 | 108632 | 330 |
| 70 | 83050 | 288 |
| ∞ | 183690 | 429 |

Ostateczny wynik, który nas interesuje to różnica między liczbą zliczeń próbki i liczbą zliczeń tła. Niepewność tych wartości wyznaczyliśmy z prawa przenoszenia niepewności. Następnie wyznaczyliśmy wartości stopnia wymiany, zgodnie ze wzorem:

gdzie oznacza liczbę zliczeń dla i- tej próbki, natomiast to liczba zliczeń dla próbki oznaczonej znakiem nieskończoności, symbolizującym nie zatrzymaną reakcję. Znając te wartości przedstawiliśmy wykres zależności , gdzie oznacza czas, po którym została pobrana próbka z roztworu. Pomimo tego, że dla próbki mamy niezerową liczbę zliczeń, to zgodnie z definicją stopnia wymiany dla czasu wynosi on 0.

**Tabela 3**. Zestawienie wartości zliczeń dla próbek po odjęciu tła, stopni wymiany dla poszczególnych próbek wraz z niepewnościami tych wartości oraz wartości funkcji .

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Oznaczenie próbki** | **Czas** | **Liczba zliczeń (minus tło)** |  | **Stopień wymiany** |  |  |
|  | 0 | 36054 | 191 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 10 | 35115 | 191 | 0,1948 | 0,0019 | 0,2167 |
| 25 | 25 | 63080 | 256 | 0,3499 | 0,0023 | 0,4307 |
| 40 | 40 | 99345 | 320 | 0,5511 | 0,0027 | 0,8010 |
| 55 | 55 | 106633 | 333 | 0,5915 | 0,0028 | 0,8954 |
| 70 | 70 | 80660 | 292 | 0,4475 | 0,0026 | 0,5932 |
| ∞ | ∞ | 180263 | 433 | 1 | 0,0034 | --- |

**Wykres 1**. Wykres zależności .

Widzimy, że kształt wykresu pokrywa się w dużej mierze z przewidywaniem teoretycznym. Istotne jest wyznaczenie współczynników regresji dopasowanej do tych punktów prostej postaci . Z racji tego, że punkt odpowiadający czasowi . dość znacznie odbiega od reszty, pominęliśmy go w wyznaczaniu współczynników. Obliczeń dokonaliśmy za pomocą funkcji REGLINP programu MS Excel 2007.

**Tabela 4.** Zestawienie wartości współczynników regresji wyznaczonych dla doświadczalnych punktów pomiarowych.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| 0,017 | 0,002 | 0,029 | 0,052 |

Wyznaczenie współczynników prostej regresji posłuży nam do analizy stężeń substratów i produktów reakcji wymiany jaka zaszła w badanym roztworze. Zależność przedstawia równanie Mc’Kaya, mające postać:

Znając współczynnik kierunkowy prostej jesteśmy w stanie wyznaczyć szybkość wymiany r. Równanie Mc’Kaya zapiszemy w postaci:

stąd:

Zatem:

Nie znamy póki co wartości i . Wiemy jednak, że są one związane ze stężeniami molowymi substratów produktów reakcji w sposób następujący:

Wzór na stężenie molowe ma postać:

gdzie - liczba moli substancji, - objętość w jakiej znajduje się substancja. Liczbę moli można wyznaczyć w sposób następujący:

gdzie - gęstość substancji, - objętość substancji, - masa molowa substancji. Korzystając z tych zależności wyznaczamy wartości i :

Niepewności tych wartości związane są wyłącznie z niepewnościami pobranych objętości. Wartości te wyznaczamy, korzystając z niepewności typu B, wyrażonej wzorem:

gdzie oznacza działkę elementarną aparatury pomiarowej. Mamy zatem:

Z prawa przenoszenia niepewności wyznaczamy niepewność objętości roztworu

Możemy zatem wyznaczyć niepewności i - z prawa przenoszenia niepewności mamy:

analogicznie:

Zatem:

Szybkość wymiany wynosi zatem:

Jej niepewność, z prawa przenoszenia niepewności, wynosi:

Zatem:

Kolejnym zadaniem jest wyznaczenie stałej szybkości wymiany . Wiedząc, że

mamy:

Zatem:

Kolejnym zadaniem jest wyznaczenie czasu połowicznej wymiany. Na wykresie z rys. 1 jest to punkt, dla którego stopień wymiany osiąga wartość . Wiedząc, że wyznaczamy taką wartość , dla której :

Podstawiając wartości liczbowe do wzoru otrzymujemy:

Niepewność tej wartości wyznaczamy z prawa przenoszenia niepewności:

Zatem:

Ostatnim punktem opracowania jest wyznaczenie sporządzenie bilansu znacznika.

Dla :

Bilans w stanie równowagi:

Zatem:

Zatem:

PODSUMOWANIE

**V PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

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

Porównując stronami bilans widzimy, że - nie spełniony jest zatem warunek równowagi.