

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа ядерных технологий
Направление – Ядерные физика и технологии
Отделение ядерно-топливного цикла

Отчет по практической работе №1

по дисциплине

«Методы разделения стабильных изотопов»

**Расчет коэффициентов разделения и констант равновесия в процессах
изотопного обмена**

Вариант 2

Исполнитель:

Студент, гр. 0А8Д

подпись

дата

Кузьменко А.С.

Проверил:

Профессор ОЯТЦ

подпись

дата

Орлов А.А.

СОДЕРЖАНИЕ

1	ЦЕЛЬ РАБОТЫ	3
2	ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	3
2.1	Введение	3
2.2	Технологические характеристики ионитов	6
2.3	Применение ионного обмена	15
3	ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ.....	16
4	ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	16
5	ВЫВОДЫ	23

1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Провести квантово-статистические расчеты по определению однократных коэффициентов разделения и констант равновесия изотопов в предложенных реакциях изотопного обмена в зависимости от температуры.

2 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Введение

Существующие методы разделения веществ можно разделить на два типа – обратимые и необратимые. К числу **обратимых** методов относятся *дистилляция* и *ионообменные процессы*, в них подвод энергии к системе требуется только для обеспечения продольного протока вещества. К **необратимым** методам разделения относятся такие как *газовая диффузия*, *электролиз*, *центрифугирование масс*, *диффузия*, в них затраты энергии связаны также непосредственно с процессом разделения веществ в каждой ступени.

Ионообменные процессы – это химические реакции, с определенной кинетикой и константой равновесия, в результате которых ионы одного химического элемента обмениваются местами в двух и более молекулах. Ионообменные процессы основаны на способности некоторых твердых веществ (ионитов) при контакте их с раствором поглощать ионы из раствора в обмен на ионы того же знака, входящие в состав твердого вещества. Ионообменный процесс имеет некоторое сходство с адсорбцией. Отличие заключается в том, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: на каждый эквивалент замещенных ионов ионит отдает в раствор эквивалент ионов того же знака заряда, тогда как адсорбция состоит лишь в поглощении растворенного вещества. Ионообменный процесс состоит из трех стадий:

- диффузии обменивающихся ионов к поверхности раздела фаз;
- диффузии обменивающихся ионов внутри зерна ионита в противоположных направлениях;

– химической реакции двойного обмена.

Ионообменная технология в настоящее время приобретает роль одного из важнейших технологических процессов. Ионообменные процессы применяются для селективного извлечения металла из обедненных растворов, разделения близких по свойствам элементов (РЗЭ, Zr и Hf, Ni и Co и др.), получение высокочистой воды, очистки от примесей различных производственных растворов, при разделении изотопов легких элементов (производство водорода, лития, бора, углерода, кислорода и азота).

Движущей силой процесса ионного обмена является градиент концентраций ионов в фазе ионита и раствора. Ионообменное разделение основано на неодинаковом распределении компонентов смеси между раствором и ионитом, что приводит к отлнчию от единицы величины однократного коэффициента разделения.

Ионный обмен обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами извлечения и разделения компонентов: высокая селективность, простота аппаратного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса и многократное использование ионита. Процесс ионного обмена осуществляется при прохождении раствора через колонну, заполненную ионообменной смолой (ионитом). По заряду обменивающихся ионов иониты разделяются на катиониты (иониты с закрепленными анионами и анионогенными группами, обменивающиеся с внешней средой катионами), аниониты (иониты, содержащие закрепленные катионы и катионогенные группы, обменивающиеся с внешней средой анионами) и амфотерные иониты (обменивающиеся с внешней средой, в зависимости от условий, либо катионами, либо анионами), все они в зависимости от природы делятся на органические и неорганические.

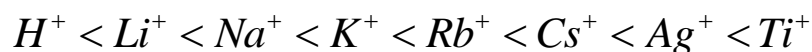
Неорганические ионообменные материалы привлекают внимание вследствие их способности удовлетворять ряду требований, предъявляемых современной техникой (таких как устойчивость при повышенных температурах и достаточно интенсивном радиоактивном излучении).

Существующие многочисленные органические ионообменные смолы, применение которых хорошо разработано, неустойчивы в указанных условиях.

Органические ионообменные смолы представляют собой полиэлектролиты. При контакте сухого ионита с раствором или водой происходит диссоциация ионогенных групп, вследствие осмоса воды раствора объем ионита увеличивается (происходит набухание). При этом с одной стороны, уменьшается концентрация электролита в фазе ионита, что снижает осмотическое давление, а с другой, в каркасе возникают напряжения, компенсирующие осмотическое давление и препятствующие дальнейшему увеличению объема ионита. В результате устанавливается некоторая равновесная степень набухания, зависящая от числа ионогенных групп в единице объема сухого ионита, прочности каркаса и от концентрации внешнего раствора; чем больше концентрация ионогенных групп и чем меньше жесткость каркаса и концентрация внешнего раствора, тем больше степень набухания.

Жесткость каркаса ионита, являющаяся функцией числа поперечных связей зерна ионита. Давление набухания может достигать десятков мегапаскалей (сотен атмосфер): сильносшитые иониты при набухании увеличивают объем в 1,5-2 раза, а слабосшитые – в 5-10 раз. Кроме того, набухание существенно зависит от заряда противоионов в ионите (в ионите с однозарядными противоионами ионов в 2 раза больше чем в насыщенном двухзарядными противоионами). Также влияют эффекты, обусловленные конкретными особенностями функциональных групп и противоионов, их природой, размерами, поляризуемостью, способностью к образованию более или менее устойчивых гидратационных оболочек, образованием ионных пар и т.д. Степень сшивки полимеризационных ионитов различна. Стандартные значения – 1, 2, 4, 8, 10, 12, 16% дивинилбензола.

Для обмена однозарядных ионов установлен следующий ряд селективности:



Каждый последующий член ряда сорбируется более селективно, чем предыдущий. Рассматривая в ряду лишь ионы щелочных металлов, можно установить, что селективность растет:

- при увеличении радиуса негидратированного иона (наименьшей у лития и наибольшей у цезия);
- при уменьшении радиуса гидратированного иона (наибольшей у лития и наименьшей у цезия);
- при уменьшении энергии гидратации ионов (наибольшей у лития и наименьшей у цезия);

Селективность также растет при увеличении степени сшивки, уменьшающей степень набухания ионита.

Перенос из раствора в ионит более селективно сорбируемого иона (например, цезия) сопровождается меньшей затратой энергии на его частичную дегидратацию и наибольшим выделением энергии при электростатическом взаимодействии с функциональной группой. Перенос из ионита в раствор менее селективно сорбируемого и сильнее гидратированного иона сопровождается меньшими затратами энергии на преодоление электростатического взаимодействия и выделением энергии при дополнительной гидратации иона в растворе.

2.2 Технологические характеристики ионитов

Качество ионитов характеризуется рядом физических и химических свойств, которые определяют эффективность и экономичность ионообменных технологий. К основным физическим свойствам ионитов относятся: грануметрический состав (размер зерен), насыпная масса, механическая прочность, структура ионита и степень набухания в водных растворах.

К химическим свойствам относятся в первую очередь химическая стойкость, сила кислотности (для катионитов) или основности (для анионитов), обменная емкость, удельный расход реагентов и отмывочной

воды при заданной глубине удаления из воды поглощаемых ионов, термическая и радиационная стойкость.

Крупность зерен промышленных ионитов находится в пределах от 0.3 до 1.5 мм, при этом по данным ситового анализа до 80% объема ионитов представлено зернами диаметром от 0.5 до 1.0 мм. Их *гранулометрический состав* определяет отсутствие выноса мелких фракций при взрыхляющей промывке слоя до начала движения более крупнозернистых нижних слоев материала. Кроме того, фракционный состав ионитов характерен для их использования в фильтрах насыпного типа с учетом скорости ионного обмена и потерями давления в слое.

Насыпная масса ионита характеризуется массой единицы его объема (т/м^3 , кг/дм^3). Различают значения насыпной массы ионита в воздушно-сухом (g_c) состоянии, а также во влажном (g_v) состоянии, понимая под этим массу воздушно-сухого ионита в единице объема влажного набухшего материала. Величина g_c используется при определении размера склада ионитов, g_v - для расчета загрузки фильтра.

Степень (коэффициент) набухания k_n определяется отношением значений g_c и g_v : $k_n = g_c/g_v$.

k_n и g_v не являются постоянными величинами для конкретного ионита, т.к. зависят от его ионной формы, рН и состава примесей воды и других факторов, принимая значения от 1.1 до 1.6 - 1.9.

Механическая прочность и осмотическая стабильность зерен ионита влияет на потери материала в течение нескольких лет его эксплуатации. Годовой износ отечественных ионитов, используемых в различных установках для очистки природных вод и конденсатов, колеблется от 10 до 35%, что требует досыпки материалов в фильтры и замены ионитов после определенного срока их эксплуатации.

При получении ионитов полимеризационного типа в силу неравномерности распределения сшивающего агента (дивинилбензола - ДВБ) в матрице получаются участки с различной плотностью "сшивки". Например,

материалы со средним содержанием 8% ДВБ могут иметь локальные участки с более чем 20% ДВБ, а другие - менее 4%, что влияет на пористость матрицы и соответственно на ее прочность. Для повышения прочности при синтезе специальными приемами внутри матрицы создаются макропористые каналы с упорядоченной структурой с диаметром пор около 100 нм. Иониты, содержащие подобные каналы, называются *макропористыми*, в то время как другие с натуральной пористостью носят название *гелевых* (рис. 2.1). У последних диаметр пор составляет около 1 нм. Макропористые иониты имеют высокую механическую прочность и осмотическую стабильность.

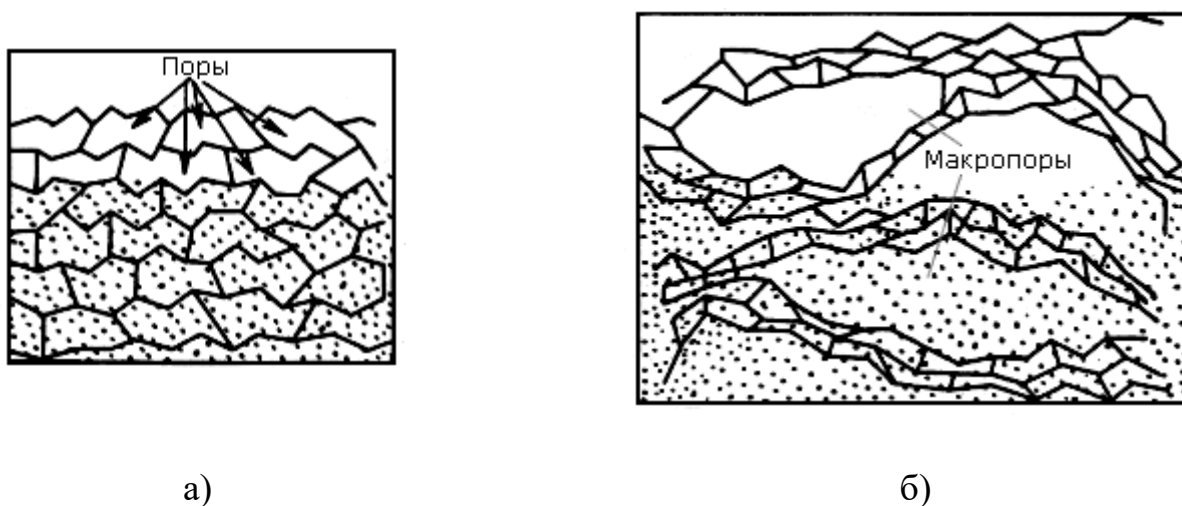


Рисунок 2.1 – Схемы матриц ионитов гелевой (а) и макропористой (б) структур

Химическая стойкость матрицы ионитов обеспечивается степенью межмолекулярных связей, достаточной для обеспечения ее нерастворимости. Новый ионит при эксплуатации может кратковременно выделять небольшое количество полимера с короткими цепями или другими растворимыми веществами, окрашивающими первые порции фильтрата. Присутствие окислителей в обрабатываемой воде могут приводить к разрушению межмолекулярных связей и возникновению растворимой фазы. В этих условиях целесообразно использовать макропористые иониты. При

нормальных условиях срок службы ионитов может достигать 10 и более лет без ухудшения их химических свойств.

Одной из основных характеристик ионитов является обменная емкость, предельная величина которой определяется числом ионогенных групп. Полная емкость ионита - количество грамм - эквивалентов ионов, находящихся в воде, которое может поглотить 1 м³ ионита до полного насыщения. Рабочая емкость ионита - количество грамм - эквивалентов ионов, которое может поглотить 1 м³ ионита в фильтре при обработке воды до начала проскока в фильтрат поглощаемых ионов.

Характерной особенностью ионитов, важной для практического использования, является их обратимость, т.е. возможность проведения реакций в обратном направлении. Это дает возможность производить регенерацию ионитов.

Обменная емкость ионитов является их важнейшей технологической характеристикой. Способность к ионному обмену определена, как известно, наличием в ионитах функциональных групп, которые у катионитов носят кислотный характер -SO₃H (сульфогруппа), -COOH (карбоксильная группа), у анионитов - основной. Монофункциональные катионы, содержащие сульфогруппы, являются сильнокислотными (сильно диссоциирующими), а содержащие карбоксильные группы - слабокислотными (слабо диссоциирующими). Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2-8) осуществляют обмен ионов практически при любых значениях pH среды, так как их функциональные группы диссоциируют, как и сильные кислоты, при любых значениях pH. Слабокислотные функциональные группы в кислой среде практически остаются в недиссоциированном состоянии, что резко уменьшает способность карбоксильных катионитов (типа КБ) к ионному обмену в таких условиях, поэтому их рекомендуется применять при обработке растворов с $\text{pH} \geq 7$. Отечественный катионит "сульфоуголь" содержит оба типа функциональных групп, поэтому его относят к среднекислотным катионитам.

Функциональными группами анионитов являются различные амины (-NH_2 , =NH , $^\circ\text{N}$), расположенные в порядке возрастания силы их основности, а также группы четвертичного аммониевого основания ($\text{-NR}_3\text{OH}$). При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а группа $\text{-NR}_3\text{OH}$ придает аниониту сильноосновной характер. Аминогруппы способны присоединять ион водорода с образованием комплексов -NH_3 , =NH_2 (потенциалообразующих ионов) с последующим образованием диффузного слоя противоионов. Из-за низкой основности функциональных аминогрупп слабоосновные аниониты работоспособны лишь в кислых средах и могут осуществлять ионный обмен только с анионами сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

Сильноосновные (сильно диссоциирующие) аниониты с группой $\text{-NR}_3\text{OH}$ вступают в обменные реакции с анионами как сильных, так и слабых кислот (например, HCO_3^- , HSiO_3^-) в широкой области значений pH. Среди сильноосновных анионитов различают - аниониты типа 1 с функциональной группой $\text{-N(CH}_3)_3\text{OH}$ и типа 2 с группой $\text{-N(CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$. Их отличие состоит в том, что анионит типа 2 хуже поглощает анион HSiO_3^- , но имеет более высокую обменную емкость и лучшую регенерируемость по сравнению с анионитом типа 1.

Возвращаясь к понятию "обменная емкость" ионитов, отметим, что на практике различают *полную обменную емкость* и *рабочую обменную емкость*. Полная обменная емкость ионита, выраженная в эквивалентах на единицу объема смолы, определяется числом привитых к матрице функциональных групп. Примерные значения полных обменных емкостей (E_n) для ионитов различных типов приведены в табл. 2.1.

Типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов различных типов

Таблица 2.1

Тип ионита

E_n , г-экв/м³

Сильнокислотный катионит с 8% ДВБ гелевого типа	1800
Слабокислотный катионит гелевого типа	3500
Сульфуголь	500
Сильноосновной анионит:	
тип 1	1000
тип 2	1300
Слабоосновной анионит	2600

Как видно из табл. 2.1. слабо диссоциирующие катиониты и аниониты характеризуются более высокой полной обменной емкостью по сравнению с сильно диссоциирующими ионитами, что определяет их использование в схемах ВПУ.

При работе ионитных фильтров фильтрование прекращается обычно в момент, когда концентрация поглощаемого иона в обработанном растворе достигнет заданного, весьма малого значения, надежно определяемого аналитически. В этом случае обменная емкость ионита определяется как *рабочая*. Если фильтрование заканчивается в момент проскока поглощаемого иона при его концентрации, немного отличающейся от средней за фильтроцикл, то такая обменная емкость ионита будет называться емкостью "до проскока". На практике значение рабочей и "до проскока" обменных емкостей ионитов достаточно близки и их можно принимать равными друг другу.

Соотношения между полной, рабочей и "до проскока" обменными емкостями можно продемонстрировать с помощью выходной кривой ионитного фильтра, снимаемой в динамических условиях (рис. 2.2). На этом рисунке полное количество поглощенных фильтром ионов характеризуется моментом выравнивания концентраций поглощаемого иона, т.е. площадью поверхности с координатами 1235; количество поглощенных ионов "до

проскока" - площадью прямоугольника 1237, количество поглощенных ионов в рабочем цикле - площадью поверхности с координатами 1246. По выходной кривой можно рассчитать значение рабочей обменной емкости ионита (E_p), загруженного в фильтр, по известным характеристикам фильтра (f - площадь, m^2 ; h - высота слоя ионита, м), концентрациям $C_{исх}$ и $C_{ф}$ [Г-экв/ m^3] и количеству обработанной воды за фильтроцикл (Q , m^3):

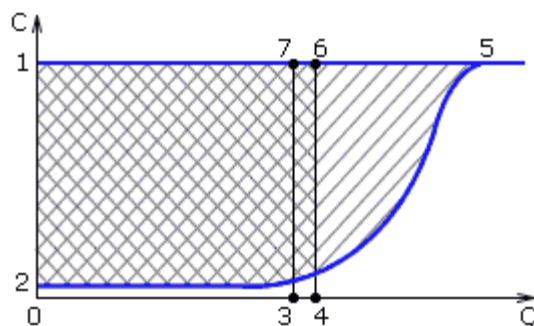


Рисунок 2.2 – Выходная кривая ионитного фильтра:

- 1 – исходная концентрация удаляемого иона; 2 – концентрация удаляемого иона из фильтрата; 3 – объем обработанного раствора "до проскока";
4 – объем обработанного раствора за рабочий цикл

$$E_p = \frac{(C_{исх} - C_{ф}) \cdot Q}{f \cdot h}, \quad (4.5)$$

Характеристика рабочей обменной емкости некоторых ионитов используемых в схемах ВПУ, приведена в табл. 2.2.

Примерные значения рабочих обменных емкостей ионитов					
Таблица 2.2 Ионит	Страна изготови- тель	при Н- катионирова- нии	при Na-ка- тионировании	при ОН-ка- тионировании	
				по Cl ⁻	по SiO ₃ ²⁻
Катиониты:					
Сульфоуголь	Россия	250	400	-	-

КУ-2-8	Россия	800	800	-	-
КБ-4	Россия	1300	1500	-	-
амберлайт IR-120	США	800	800	-	-
леватит 5100	ФРГ	800	850	-	-
Аниониты:					
АН-31	Россия	-	-	1050	-
АВ-17	Россия	-	-	700	420
амберлайт IRA-400	США	-	-	800	400
леватит М-600	ФРГ	-	-	750	400

Величина рабочей обменной емкости ионитов не является постоянной, так как она зависит от концентрации и вида улавливаемых из воды ионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения рН, момента отключения ионитного фильтра на регенерацию, высоты слоя ионита, скорости фильтрования, удельного расхода регенерирующего реагента и других факторов. Mathcad-функции, возвращающие значения рабочих обменных емкостей различных ионитов в зависимости от условий регенерации и состава обрабатываемой воды, хранятся на сайте www.vpu.ru в Mathcad-документах с именами Ep_SU.mcd, Ep_АН_31.mcd и Ep_АВ_17.mcd.

Термическая и радиационная устойчивость ионитов связана с воздействием каждого из этих факторов на матрицу и функциональные группы, в результате чего может происходить разрушение матрицы ионита (деструкция цепей сополимера) или отщепление функциональных групп от каркаса ионита (деградация ионита). Оба этих процесса приводят к потере обменной емкости и загрязнению фильтрата продуктами разложения ионитов.

Поэтому для каждого из типов ионитов существует температурный предел их длительного использования (например, для катионита КУ-2-8 - 100°C, для анионита АВ-17 - 40°C) и предельная доза облучения, поглощенная ионообменным материалом при очистке радиоактивно-загрязненных вод.

Органопоглощение. Загрязнение поверхностных вод органическими веществами природного происхождения (гуминовые и фульвовые кислоты и их соли) и органическими соединениями, поступающими в водоемы с неочищенными бытовыми, производственными и сельскохозяйственными стоками, связано с возникновением ряда проблем. Во-первых, органические вещества обычно не полностью удаляются в системах водоподготовки и поступают с добавочной водой в пароводяной тракт, где их присутствие вызывает коррозионное повреждение оборудования ТЭС. Во-вторых, аниониты, используемые в схемах ВПУ, подвергаются постепенному необратимому загрязнению органикой с большой молекулярной массой, что приводит к снижению рабочей обменной емкости анионитов, увеличению расходов реагентов и воды на собственные нужды, увеличению солесодержания обессоленной воды. Отмеченная проблема усугубляется стремлением к замене исходной для ВПУ дорогостоящей водопроводной воды, подвергнутой на водопроводных станциях коагуляции и осветлению, на природную поверхностную воду.

Поглощение органических веществ анионитами определяется действием двух различных сил:

- 1) электростатическим взаимодействием положительно заряженной матрицы анионита с отрицательно заряженным анионом органической кислоты (силы Кулона), что аналогично типичным ионообменным процессам;
- 2) межмолекулярное притяжение (силы Ван-дер-Ваальса) между ароматическими циклами, входящими в состав структуры анионита и молекулы органических загрязнений.

Величина сил Ван-дер-Ваальса зависит от химической природы матрицы анионита. Аниониты на полистирольной основе характеризуются

гидрофобностью матрицы, поэтому силы притяжения для них имеют большую величину. При синтезе специальных анионитов на полиакриловой основе с *гидрофильными* свойствами матрицы (типа Амберлайт IRA-672, Пьюролайт А-860) молекулярные силы притяжения в рассматриваемой системе получаются существенно меньшими из-за прослойки воды, чем для полистирольных анионитов. Это облегчает удаление поглощенных органических загрязнений из акриловых анионитов и дает возможность большего накопления органики в анионите за межрегенерационный период.

Исследования анионитов типа Амберлайт и Пьюролайт позволили определить предельную *органопоглащающую* способность анионитов ($\text{г} \cdot \text{O}_2 / \text{дм}^3$ анионита), восстанавливающуюся при традиционной регенерации, в зависимости от состава и структуры матрицы. Так, предельная органическая нагрузка на сильноосновной полистирольный анионит гелевого типа не должна превышать $0.25 \text{ г} \cdot \text{O}_2 / \text{дм}^3$ по перманганатной окисляемости в пересчете на O_2 ; для сильноосновного анионита макропористой структуры - $1.0 \text{ г} \cdot \text{O}_2 / \text{дм}^3$ и для слабоосновного анионита гелевого типа на акриловой основе - $6.0 \text{ г} \cdot \text{O}_2 / \text{дм}^3$. Приведенные данные позволяют определить длительность фильтроцикла анионитного фильтра по удалению органических загрязнений.

2.3 Применение ионного обмена

Самым востребованным и доступным способом очищения и умягчения водопроводной воды является использование ионообменных фильтров. Этот способ позволяет не только извлекать, но и задерживать вредные примеси.

Аппараты по ионообменной очистке воды используются в быту и промышленных масштабах. Без применения ионного обмена приостановится производство в отраслях пищевой, фармацевтической промышленности, тепловой и атомной энергетики, цветной металлургии, очистки сточных вод и в электронной промышленности. Постоянно ведутся работы, которые позволяют извлечь ценные компоненты из океанских глубин.

3 ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Таблица 3.1 – Исходные данные

	H_2O^{16}			H_2O^{18}			O_2^{16}	O_2^{18}
№	1	2	3	1	2	3	1	1
Частота, ω	3825	1654	3936	3816	1648	3919	1580	1490

Вычислить α реакции $H_2O^{16} + 0,5O_2^{18} \rightarrow H_2O^{18} + 0,5O_2^{16}$ при температурах $T = 570; 610; 690 \text{ K}$.

4 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Построение функции Бигеляйзена (формула 4.1) в интервале $U \in [1; 25]$ проведено в ПО MATLAB R2021a с шагом $h = 0,01$.

$$J = \frac{1}{2} - \frac{1}{U} + \frac{1}{e^U - 1} \quad (4.1)$$

Листинг программы:

```
%% Функция Бигеляйзена
Uf = 1:0.01:25;
Jf = 1/2 - 1./Uf + 1 ./ (exp(Uf) - 1);
plot(Uf, Jf, 'k. '); grid on;
xlabel('U', 'FontSize', 14, 'FontName', 'TimesNewRoman');
ylabel('J', 'FontSize', 14, 'FontName', 'TimesNewRoman');
title('Функция Бигеляйзена', 'FontSize', 14, 'FontName', 'TimesNewRoman');
set(gca, 'FontSize', 14, 'FontName', 'TimesNewRoman');
```

Результатом является график, представленный на рисунке (4.1):

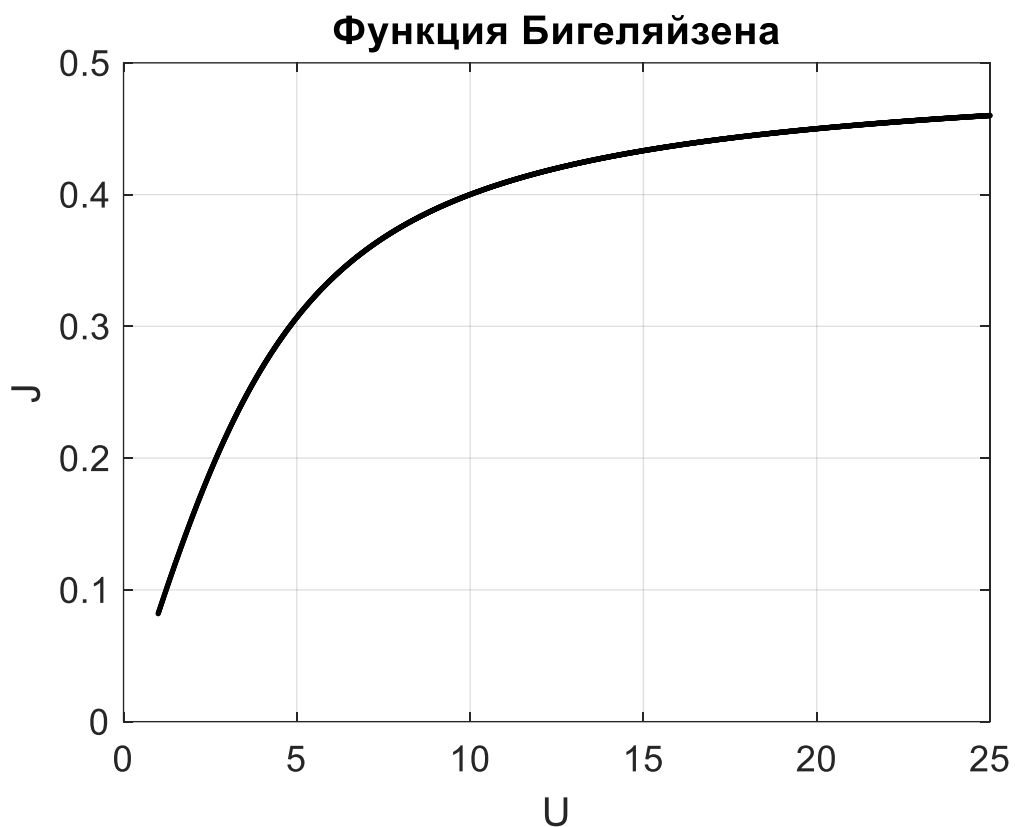


Рисунок 4.1 – График функции Бигеляйзена

Расчёт приведённых частот проведен по формуле (4.2):

$$U_i = 1,44 \cdot \frac{w_i}{T} \quad (4.2)$$

Листинг программы:

```
%% Приведенные частоты
U1 = zeros(length(T), length(w1));
for k = 1:length(T)
    for i = 1:length(w1)
        U1(k,i) = 1.44 * w1(i) / T(k);
    end
end

U2 = zeros(length(T), length(w2));
for k = 1:length(T)
    for i = 1:length(w2)
        U2(k,i) = 1.44 * w2(i) / T(k);
    end
end

U3 = zeros(length(T), 1);
```

```

for i = 1:length(T)
    U3(i,1) = 1.44 * w3 / T(i);
end

U4 = zeros(length(T), 1);
for i = 1:length(T)
    U4(i,1) = 1.44 * w4 / T(i);
end

```

Результаты расчёта сведены в таблицы 4.1-4.4:

Таблица 4.1 – Приведенные частоты для H_2O^{16}

	w_1	w_2	w_3
T_1	9,66315789473684	4,17852631578947	9,94357894736842
T_2	9,02950819672131	3,90452459016393	9,29154098360656
T_3	7,98260869565217	3,45182608695652	8,21426086956522

Таблица 4.2 – Приведенные частоты для H_2O^{18}

	w_1	w_2	w_3
T_1	9,64042105263158	4,16336842105263	9,90063157894737
T_2	9,00826229508197	3,89036065573771	9,25140983606557
T_3	7,96382608695652	3,43930434782609	8,17878260869565

Таблица 4.3 – Приведенные частоты для O_2^{16}

	w_1
T_1	3,99157894736842
T_2	3,72983606557377
T_3	3,29739130434783

Таблица 4.4 – Приведенные частоты для O_2^{16}

	w_1
T_1	3,76421052631579

T_2	3,51737704918033
T_3	3,10956521739130

Проведен расчет J по формуле (4.3):

$$J = \frac{1}{2} - \frac{1}{U} + \frac{1}{e^U - 1} \quad (4.3)$$

Листинг программы:

```
%% Расчет J
J1 = zeros(length(T), length(U1));
for k = 1:length(T)
    for i = 1:length(U1)
        J1(k,i) = 1/2 - 1/U1(k,i) + 1/(exp(U1(k,i))-1);
    end
end

J2 = zeros(length(T), length(U2));
for k = 1:length(T)
    for i = 1:length(U2)
        J2(k,i) = 1/2 - 1/U2(k,i) + 1/(exp(U2(k,i))-1);
    end
end

J3 = zeros(length(U3), 1);
for i = 1:length(U3)
    J3(i) = 1/2 - 1/U3(i) + 1/(exp(U3(i)) - 1);
end

J4 = zeros(length(U4), 1);
for i = 1:length(U4)
    J4(i) = 1/2 - 1/U4(i) + 1/(exp(U4(i)) - 1);
end
```

Результаты приведены в таблицах 4.5-4.8:

Таблица 4.5 – J для H_2O^{16}

	w_1	w_2	w_3
T_1	0,396577748677981	0,276240633818857	0,399480625464959
T_2	0,389371832861269	0,264451799750608	0,392467435208098

T_3	0,375069133190944	0,243022956583408	0,378531339255744
-------	-------------------	-------------------	-------------------

Таблица 4.6 – J для H_2O^{18}

	w_1	w_2	w_3
T_1	0,396335140738110	0,275610727580913	0,399046488121641
T_2	0,389113208313897	0,263818822556313	0,392004352105005
T_3	0,374780156034426	0,242394233120761	0,378013036721512

Таблица 4.7 – J для O_2^{16}

	w_1
T_1	0,268290681296638
T_2	0,256478474350072
T_3	0,235129462647263

Таблица 4.8 – J для O_2^{16}

	w_1
T_1	0,258076301116297
T_2	0,246282087653534
T_3	0,225115947290682

По формулам (4.4) и (4.5) рассчитаны разности приведенных частот для исходных соединений и соединений, полученных в результате реакции изотопного обмена:

$$\Delta U_1 = U_{H_2O^{16}} - U_{O_2^{18}} \quad (4.4)$$

$$\Delta U_2 = U_{H_2O^{18}} - U_{O_2^{16}} \quad (4.5)$$

Листинг программы:

```
%% Расчет dUi
```

$$\begin{aligned}dU_1 &= U_1 - U_4; \\dU_2 &= U_2 - U_3;\end{aligned}$$

В результате получены следующие значения разности приведенных частот:

Таблица 4.9 – Разность приведенных частот для исходных соединений ΔU_1

	w_1	w_2	w_3
T_1	5,89894736842105	0,414315789473684	6,17936842105263
T_2	5,51213114754098	0,387147540983607	5,77416393442623
T_3	4,87304347826087	0,342260869565217	5,10469565217391

Таблица 4.10 – Разность приведенных частот для соединений, полученных в результате изотопного обмена ΔU_2

	w_1	w_2	w_3
T_1	5,64884210526316	0,171789473684211	5,90905263157895
T_2	5,27842622950820	0,160524590163935	5,52157377049180
T_3	4,66643478260870	0,141913043478261	4,88139130434783

По формуле (4.6) рассчитаны факторы Бигеляйзена. Результаты расчета приведены в таблицах (4.11) и (4.12).

$$f_{1,2} = 1 + \sum J \cdot \Delta U_{1,2} \quad (4.6)$$

Листинг программы:

```
%% Факторы Бигеляйзена
% f1
f1 = [];
f2 = [];
for k = 1:length(T)
    for i = 1:length(dU1)
        f1(k,i) = J1(k,i)*dU1(k,i)+J4(k,1)*dU1(k,1)+1;
    end
end
```

```

% f2
for k = 1:length(T)
    for i = 1:length(dU1)
        f2(k,i) = J2(k,i)*dU2(k,i)+J3(k,1)*dU2(k,1)+1;
    end
end
end

```

Таблица 4.11 – Факторы Бигеляйзена для исходных соединений f_1

	w_1	w_2	w_3
T_1	4,86176978426014	2,63682937360719	4,99091647914234
T_2	4,50380777432619	2,45992103041860	4,62371047625183
T_3	3,92472799219046	2,18017704724192	4,02928708050774

Таблица 4.12 – Факторы Бигеляйзена для соединений, полученных в результате изотопного обмена f_2

	w_1	w_2	w_3
T_1	4,75436632775502	2,56287871879104	4,87351839771571
T_2	4,40770807132583	2,39615211468205	4,51828365481530
T_3	3,84610345886384	2,13161520625703	3,94244585329579

По формуле (4.7) проведен расчет однократного коэффициента разделения для всех значений частот и температур:

$$\alpha = \frac{f_1}{f_2} \quad (4.7)$$

Листинг программы:

```

%% Значения однократного коэффициента разделения
alpha = [];
for k = 1:length(T)
    for i = 1:length(dU1)
        alpha(k,i) = f1(k,i) / f2 (k, i);
    end
end
end

```

Полученные значения сведены в таблицу (4.13):

Таблица 4.13 – Однократные коэффициенты разделения

	w_1	w_2	w_3
T_1	1,02259048821672	1,02885452763486	1,02408897881286
T_2	1,02180264696420	1,02661304987518	1,02333337822298
T_3	1,02044264647781	1,02278171071512	1,02202724664928

На рисунке (4.2) представлен график зависимости рассчитанных значений однократного коэффициента разделения от температуры при разных частотах в реакции изотопного обмена $H_2O^{16} + 0,5O_2^{18} \rightarrow H_2O^{18} + 0,5O_2^{16}$.

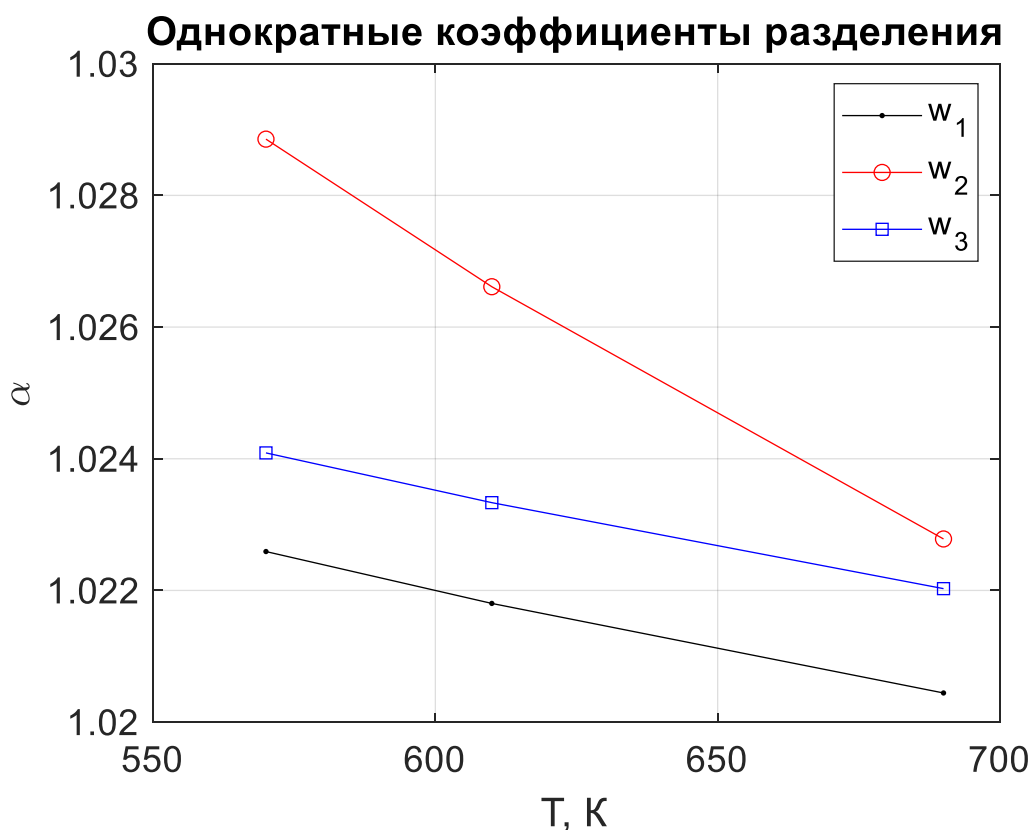


Рисунок 4.2 – Зависимость однократного коэффициента разделения от температуры при разных частотах

5 ВЫВОДЫ

Проведен квантово-статистический расчет по определению однократных коэффициентов разделения в реакции изотопного обмена

$H_2O^{16} + 0,5O_2^{18} \rightarrow H_2O^{18} + 0,5O_2^{16}$ в зависимости от температуры при разных частотах.

Рассчитанные однократные коэффициенты разделения находятся в интервале $\alpha \in [1,0204; 1,0289]$ при этом значение коэффициента убывает при увеличении температуры. Максимальные значения однократного коэффициента разделения получены при частотах $w_{H_2O^{16}} = 1654$ и $w_{H_2O^{18}} = 1648$.