

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 лабораторной 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 | 25 |

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. Ионнообменные 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. Ионнообменное разделение основано на неодинаковом распределении компонентов смеси между раствором и ионитом, что приводит к отличию 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.

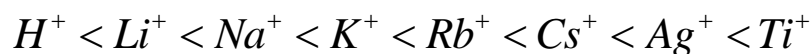
Неорганические ионообменные материалы привлекают внимание вследствие их способности удовлетворять ряду требований, предъявляемых современной техникой (таких как устойчивость при повышенных температурах и достаточно интенсивном радиоактивном излучении).

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. 1). У последних диаметр пор составляет около 1 нм. Макропористые иониты имеют высокую механическую прочность и осмотическую стабильность.

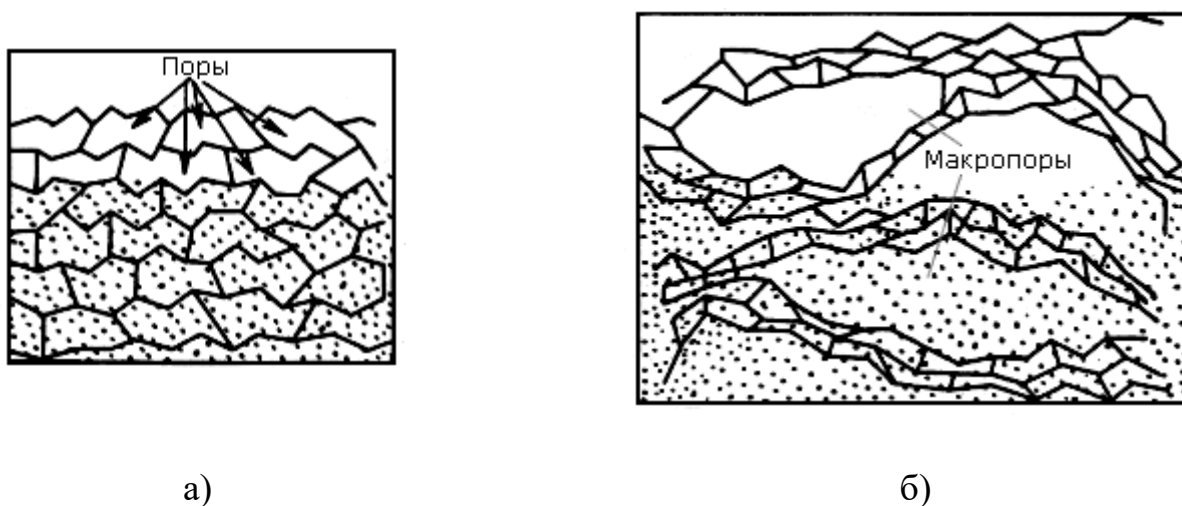


Рисунок 1 – Схемы матриц ионитов гелевой (а) и макропористой (б) структур

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 1м³ ионита до полного насыщения. Рабочая емкость ионита - количество грамм - эквивалентов ионов, которое может поглотить 1м³ 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 (-NH₂, =NH, °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 $-\text{NH}_3$, $=\text{NH}_2$ (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 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ и типа 2 с группой $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$. 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 ($E_{\text{п}}$) для ионитов различных типов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов различных типов

| Тип ионита | $E_{\text{п}}$, г-экв/м ³ |
|---|---------------------------------------|
| 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. 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). 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,

м^2 ; h - высота слоя ионита, м), концентрациям $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{ф}}$ [Г-экв/м³] и количеству обработанной воды за фильтроцикл (Q , м³):

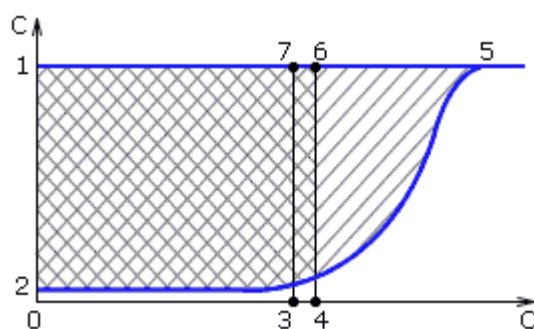


Рисунок 2 – Выходная кривая ионитного фильтра:

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

$$E_p = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ф}}) \cdot Q}{f \cdot h}, \quad (1)$$

Характеристика рабочей обменной емкости некоторых ионитов, используемых в схемах ВПУ, приведена в табл. 2.

Таблица 2 – Примерные значения рабочих обменных емкостей ионитов

| Ионит | Страна изготови- тель | при Н- катионирова- нии | при Na- катионировании | при OH- катионировании | |
|------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| | | | | 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.vpri.ru в Mathcad-документах с именами Ер_SU.mcd, Ер_АН_31.mcd и Ер_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 2 – 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 в интервале $U \in [1; 25]$ проведено в ПО MATLAB R2021a с шагом $h = 0,01$.

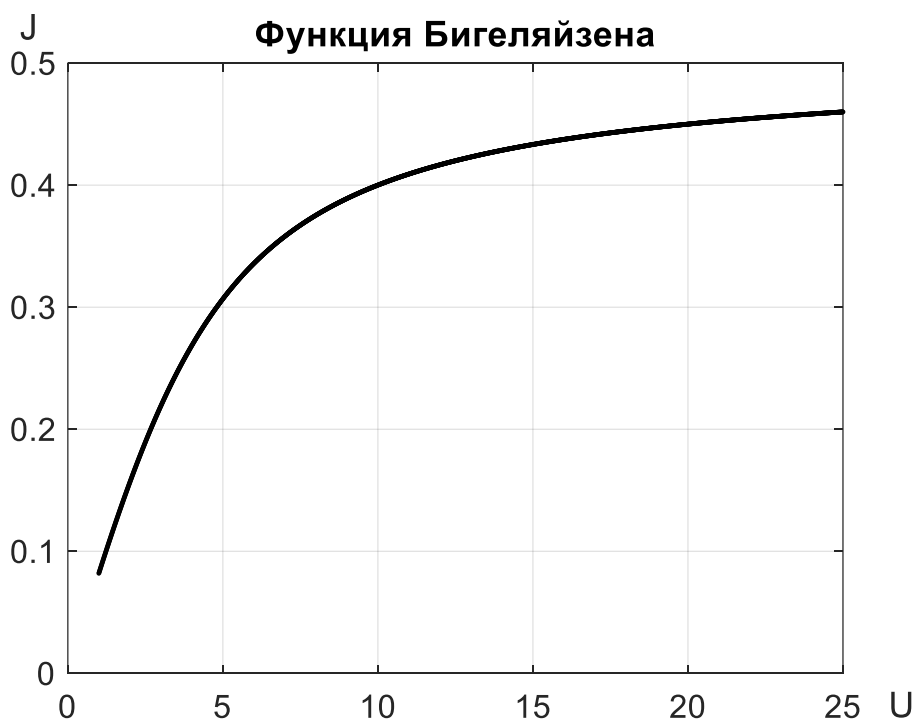


Рисунок 3 – График функции Бигеляйзена

Расчёт приведённых частот проведен по формуле (2):

$$U_i = 1,44 \cdot \frac{\omega_i}{T} \quad (2)$$

$$U_{w_1}^{T_1}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{3825}{570} = 9,66315789473684$$

$$U_{w_1}^{T_2}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{3825}{610} = 9,02950819672131$$

$$U_{w_1}^{T_3}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{3825}{690} = 7,98260869565217$$

$$U_{w_2}^{T_1}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{1654}{570} = 4,17852631578947$$

$$U_{w_2}^{T_2}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{1654}{610} = 3,90452459016393$$

$$U_{w_2}^{T_3}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{1654}{690} = 3,45182608695652$$

$$U_{w_3}^{T_1}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{3936}{570} = 9,94357894736842$$

$$U_{w_3}^{T_2}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{3936}{610} = 9,29154098360656$$

$$U_{w_3}^{T_3}(H_2O^{16}) = 1,44 \cdot \frac{3936}{690} = 8,21426086956522$$

$$U_{w_1}^{T_1}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{3816}{570} = 9,64042105263158$$

$$U_{w_1}^{T_2}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{3816}{610} = 9,00826229508197$$

$$U_{w_1}^{T_3}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{3816}{690} = 7,96382608695652$$

$$U_{w_2}^{T_1}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{1648}{570} = 4,16336842105263$$

$$U_{w_2}^{T_2}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{1648}{610} = 3,89036065573771$$

$$U_{w_2}^{T_3}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{1648}{690} = 3,43930434782609$$

$$U_{w_3}^{T_1}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{3919}{570} = 9,90063157894737$$

$$U_{w_3}^{T_2}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{3919}{610} = 9,25140983606557$$

$$U_{w_3}^{T_3}(H_2O^{18}) = 1,44 \cdot \frac{3919}{690} = 8,17878260869565$$

$$U_{w_1}^{T_1}(O_2^{16}) = 1,44 \cdot \frac{1580}{570} = 3,99157894736842$$

$$U_{w_1}^{T_2}(O_2^{16}) = 1,44 \cdot \frac{1580}{610} = 3,72983606557377$$

$$U_{w_1}^{T_3}(O_2^{16}) = 1,44 \cdot \frac{1580}{690} = 3,29739130434783$$

$$U_{w_1}^{T_1}(O_2^{18}) = 1,44 \cdot \frac{1490}{570} = 3,76421052631579$$

$$U_{w_1}^{T_2}(O_2^{18}) = 1,44 \cdot \frac{1490}{610} = 3,51737704918033$$

$$U_{w_1}^{T_3}(O_2^{18}) = 1,44 \cdot \frac{1490}{690} = 3,10956521739130$$

Проведен расчет J по формуле (3):

$$J = \frac{1}{2} - \frac{1}{U} + \frac{1}{e^U - 1} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} J_{w_1}^{T_1}(H_2O^{16}) &= \frac{1}{2} - \frac{1}{9,66315789473684} + \frac{1}{e^{9,66315789473684} - 1} = \\ &= 0,396577748677981 \end{aligned}$$

$$J_{w_1}^{T_2}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{9,02950819672131} + \frac{1}{e^{9,02950819672131} - 1} =$$

$$= 0,389371832861269$$

$$J_{w_1}^{T_3}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{7,98260869565217} + \frac{1}{e^{7,98260869565217} - 1} =$$

$$= 0,375069133190944$$

$$J_{w_2}^{T_1}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4,17852631578947} + \frac{1}{e^{4,17852631578947} - 1} =$$

$$= 0,276240633818857$$

$$J_{w_2}^{T_2}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,90452459016393} + \frac{1}{e^{3,90452459016393} - 1} =$$

$$= 0,264451799750608$$

$$J_{w_2}^{T_3}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,45182608695652} + \frac{1}{e^{3,45182608695652} - 1} =$$

$$= 0,243022956583408$$

$$J_{w_3}^{T_1}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{9,94357894736842} + \frac{1}{e^{9,94357894736842} - 1} =$$

$$= 0,399480625464959$$

$$J_{w_3}^{T_2}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{9,29154098360656} + \frac{1}{e^{9,29154098360656} - 1} =$$

$$= 0,392467435208098$$

$$J_{w_3}^{T_3}(H_2O^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{8,21426086956522} + \frac{1}{e^{8,21426086956522} - 1} =$$

$$= 0,378531339255744$$

$$J_{w_1}^{T_1}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{9,64042105263158} + \frac{1}{e^{9,64042105263158} - 1} =$$

$$= 0,396335140738110$$

$$J_{w_1}^{T_2}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{9,00826229508197} + \frac{1}{e^{9,00826229508197} - 1} =$$

$$= 0,389113208313897$$

$$J_{w_1}^{T_3}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{7,96382608695652} + \frac{1}{e^{7,96382608695652} - 1} =$$

$$= 0,374780156034426$$

$$J_{w_2}^{T_1}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4,16336842105263} + \frac{1}{e^{4,16336842105263} - 1} =$$

$$= 0,275610727580913$$

$$J_{w_2}^{T_2}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,89036065573771} + \frac{1}{e^{3,89036065573771} - 1} =$$

$$= 0,263818822556313$$

$$J_{w_2}^{T_3}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,43930434782609} + \frac{1}{e^{3,43930434782609} - 1} =$$

$$= 0,242394233120761$$

$$J_{w_3}^{T_1}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{9,90063157894737} + \frac{1}{e^{9,90063157894737} - 1} =$$

$$= 0,399046488121641$$

$$J_{w_3}^{T_2}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{9,25140983606557} + \frac{1}{e^{9,25140983606557} - 1} =$$

$$= 0,392004352105005$$

$$J_{w_3}^{T_3}(H_2O^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{8,17878260869565} + \frac{1}{e^{8,17878260869565} - 1} =$$

$$= 0,378013036721512$$

$$J_{w_1}^{T_1}(O_2^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,99157894736842} + \frac{1}{e^{3,99157894736842} - 1} =$$

$$= 0,268290681296638$$

$$J_{w_1}^{T_2}(O_2^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,72983606557377} + \frac{1}{e^{3,72983606557377} - 1} =$$

$$= 0,256478474350072$$

$$J_{w_1}^{T_3}(O_2^{16}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,29739130434783} + \frac{1}{e^{3,29739130434783} - 1} =$$

$$= 0,235129462647263$$

$$J_{w_1}^{T_1}(O_2^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,76421052631579} + \frac{1}{e^{3,76421052631579} - 1} =$$

$$= 0,258076301116297$$

$$J_{w_1}^{T_2}(O_2^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,51737704918033} + \frac{1}{e^{3,51737704918033} - 1} =$$

$$= 0,246282087653534$$

$$J_{w_1}^{T_3}(O_2^{18}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3,10956521739130} + \frac{1}{e^{3,10956521739130} - 1} =$$

$$= 0,225115947290682$$

По формулам (4) и (5) рассчитаны разности приведенных частот для исходных соединений и соединений, полученных в результате реакции изотопного обмена:

$$\Delta U_1 = U_{H_2O^{16}} - U_{O_2^{18}} \quad (4)$$

$$\Delta U_2 = U_{H_2O^{18}} - U_{O_2^{16}} \quad (5)$$

$$\Delta U_{1w_1}^{T_1} = 9,66315789473684 - 3,76421052631579 = 5,89894736842105$$

$$\Delta U_{1w_1}^{T_2} = 9,02950819672131 - 3,51737704918033 = 5,51213114754098$$

$$\Delta U_{1w_1}^{T_3} = 7,98260869565217 - 3,10956521739130 = 4,87304347826087$$

$$\Delta U_{1w_2}^{T_1} = 4,17852631578947 - 3,76421052631579 = 0,414315789473684$$

$$\Delta U_{1w_2}^{T_2} = 3,90452459016393 - 3,51737704918033 = 0,387147540983607$$

$$\Delta U_{1w_2}^{T_3} = 3,45182608695652 - 3,10956521739130 = 0,342260869565217$$

$$\Delta U_{1w_3}^{T_1} = 9,94357894736842 - 3,76421052631579 = 6,17936842105263$$

$$\Delta U_{1w_3}^{T_2} = 9,29154098360656 - 3,51737704918033 = 5,77416393442623$$

$$\Delta U_{1w_3}^{T_3} = 8,21426086956522 - 3,10956521739130 = 5,10469565217391$$

$$\Delta U_{2w_1}^{T_1} = 9,64042105263158 - 3,99157894736842 = 5,64884210526316$$

$$\Delta U_{2w_1}^{T_2} = 9,00826229508197 - 3,72983606557377 = 5,27842622950820$$

$$\Delta U_{2w_1}^{T_3} = 7,96382608695652 - 3,29739130434783 = 4,66643478260870$$

$$\Delta U_{2w_2}^{T_1} = 4,16336842105263 - 3,99157894736842 = 0,171789473684211$$

$$\Delta U_{2w_2}^{T_2} = 3,89036065573771 - 3,72983606557377 = 0,160524590163935$$

$$\Delta U_{2w_2}^{T_3} = 3,43930434782609 - 3,29739130434783 = 0,141913043478261$$

$$\Delta U_{2w_3}^{T_1} = 9,90063157894737 - 3,99157894736842 = 5,90905263157895$$

$$\Delta U_{2w_3}^{T_2} = 9,25140983606557 - 3,72983606557377 = 5,52157377049180$$

$$\Delta U_{2w_3}^{T_3} = 8,17878260869565 - 3,29739130434783 = 4,88139130434783$$

По формуле (4.6) рассчитаны факторы Бигеляйзена:

$$f_{1,2} = 1 + \left(\sum J \right) \cdot \Delta U_{1,2} \quad (6)$$

$$f_{1w_1}^{T_1} = 1 + (0,396577748677981 + 0,258076301116297) \cdot$$

$$\cdot 5,89894736842105 = 4,86176978426014$$

$$f_{1w_1}^{T_2} = 1 + (0,389371832861269 + 0,246282087653534) \cdot$$

$$\cdot 5,51213114754098 = 4,50380777432619$$

$$f_{1w_1}^{T_3} = 1 + (0,375069133190944 + 0,225115947290682) \cdot$$

$$\cdot 4,87304347826087 = 3,92472799219046$$

$$f_{1w_2}^{T_1} = 1 + (0,276240633818857 + 0,258076301116297) \cdot \\ \cdot 0,414315789473684 = 2,63682937360719$$

$$f_{1w_2}^{T_2} = 1 + (0,264451799750608 + 0,246282087653534) \cdot \\ \cdot 0,387147540983607 = 2,45992103041860$$

$$f_{1w_2}^{T_3} = 1 + (0,243022956583408 + 0,225115947290682) \cdot \\ \cdot 0,342260869565217 = 2,18017704724192$$

$$f_{1w_3}^{T_1} = 1 + (0,399480625464959 + 0,258076301116297) \cdot \\ \cdot 6,17936842105263 = 4,99091647914234$$

$$f_{1w_3}^{T_2} = 1 + (0,392467435208098 + 0,246282087653534) \cdot \\ \cdot 5,77416393442623 = 4,62371047625183$$

$$f_{1w_3}^{T_3} = 1 + (0,378531339255744 + 0,225115947290682) \cdot \\ \cdot 5,10469565217391 = 4,02928708050774$$

$$f_{2w_1}^{T_1} = 1 + (0,396335140738110 + 0,268290681296638) \cdot \\ \cdot 5,64884210526316 = 4,75436632775502$$

$$f_{2w_1}^{T_2} = 1 + (0,389113208313897 + 0,256478474350072) \cdot \\ \cdot 5,27842622950820 = 4,40770807132583$$

$$f_{2w_1}^{T_3} = 1 + (0,374780156034426 + 0,235129462647263) \cdot \\ \cdot 4,66643478260870 = 3,84610345886384$$

$$f_{2w_2}^{T_1} = 1 + (0,275610727580913 + 0,268290681296638) \cdot \\ \cdot 0,171789473684211 = 2,56287871879104$$

$$f_{2w_2}^{T_2} = 1 + (0,263818822556313 + 0,256478474350072) \cdot \\ \cdot 0,160524590163935 = 2,39615211468205$$

$$f_{2w_2}^{T_3} = 1 + (0,242394233120761 + 0,235129462647263) \cdot \\ \cdot 0,141913043478261 = 2,13161520625703$$

$$\begin{aligned}
f_{2w_3}^{T_1} &= 1 + (0,399046488121641 + 0,268290681296638) \cdot \\
&\cdot 5,90905263157895 = 4,87351839771571 \\
f_{2w_3}^{T_2} &= 1 + (0,392004352105005 + 0,256478474350072) \cdot \\
&\cdot 5,52157377049180 = 4,51828365481530 \\
f_{2w_3}^{T_3} &= 1 + (0,378013036721512 + 0,235129462647263) \cdot \\
&\cdot 4,88139130434783 = 3,94244585329579
\end{aligned}$$

По формуле (7) проведен расчет однократного коэффициента разделения для всех значений частот и температур:

$$\alpha = \frac{f_1}{f_2} \quad (7)$$

$$\alpha_{w_1}^{T_1} = \frac{4,86176978426014}{4,75436632775502} = 1,02259048821672$$

$$\alpha_{w_1}^{T_2} = \frac{4,50380777432619}{4,40770807132583} = 1,02180264696420$$

$$\alpha_{w_1}^{T_3} = \frac{3,92472799219046}{3,84610345886384} = 1,02044264647781$$

$$\alpha_{w_2}^{T_1} = \frac{2,63682937360719}{2,56287871879104} = 1,02885452763486$$

$$\alpha_{w_2}^{T_2} = \frac{2,45992103041860}{2,39615211468205} = 1,02661304987518$$

$$\alpha_{w_2}^{T_3} = \frac{2,18017704724192}{2,13161520625703} = 1,02278171071512$$

$$\alpha_{w_3}^{T_1} = \frac{4,99091647914234}{4,87351839771571} = 1,02408897881286$$

$$\alpha_{w_3}^{T_2} = \frac{4,62371047625183}{4,51828365481530} = 1,02333337822298$$

$$\alpha_{w_3}^{T_3} = \frac{4,02928708050774}{3,94244585329579} = 1,02202724664928$$

На рис. 4 представлен график зависимости рассчитанных значений однократного коэффициента разделения от температуры при разных частотах в реакции изотопного обмена $H_2O^{16} + 0,5O_2^{18} \rightarrow H_2O^{18} + 0,5O_2^{16}$.

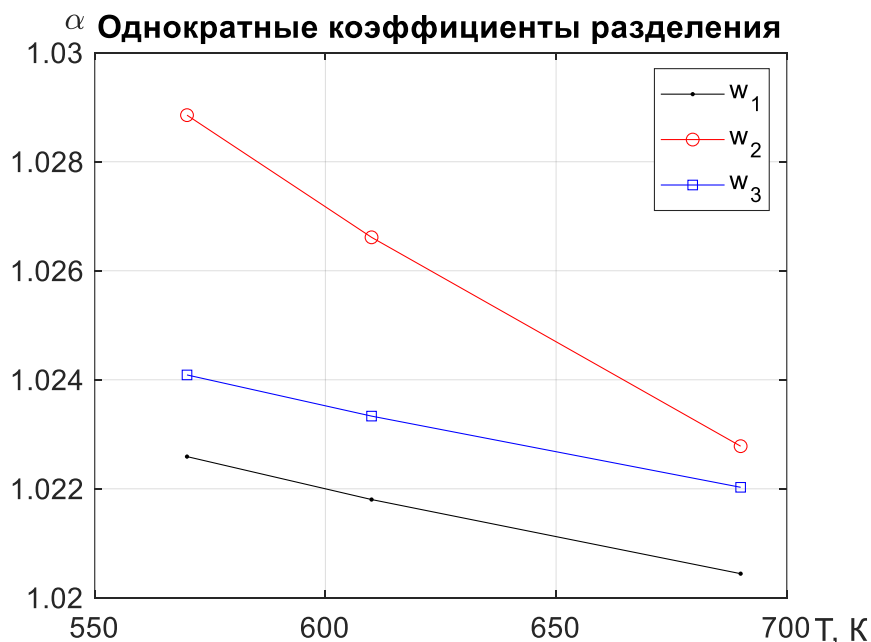


Рисунок 4 – Зависимость однократного коэффициента разделения от температуры при разных частотах

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 $w_{H_2O^{18}} = 1648$.