**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 \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Кузьменко А.С.

подпись дата

Проверил:

Профессор ОЯТЦ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Орлов А.А.

подпись дата

Томск – 2021

**СОДЕРЖАНИЕ**

[1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ 3](#_Toc84281259)

[2 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 3](#_Toc84281260)

[2.1 Введение 3](#_Toc84281261)

[2.2 Технологические характеристики ионитов 6](#_Toc84281262)

[2.3 Применение ионного обмена 15](#_Toc84281263)

[3 ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ 16](#_Toc84281264)

[4 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 16](#_Toc84281265)

[5 ВЫВОДЫ 23](#_Toc84281266)

**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 отличию от единицы величины однократного коэффициента разделения.

Ионный обмен обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами извлечения и разделения компонентов: высокая селективность, простота аппаратурного 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 противоинов в ионите (в ионите с однозарядными противоионами ионов в 2 раза больше чем в насыщенном двухзарядными противоиными). 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 затратой 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/м3, кг/дм3). Различают значения насыпной массы ионита в воздушно-сухом (*g*C) состоянии, а также во влажном (*g*B) состоянии, понимая под этим массу воздушно-сухого ионита в единице объема влажного набухшего материала. Величина *g*C используется при определении размера склада ионитов, *g*B - для расчета загрузки фильтра.

|  |  |
| --- | --- |
| *Степень (коэффициент) набухания* *k*н определяется отношением значений *g*C и *g*B: *k*н = *g*C/*g*B. |  |

*k*н и *g*B не являются постоянными величинами для конкретного ионита, т.к. зависят от его ионной формы, pH 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.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| http://twt.mpei.ac.ru/books/vve/IMAGES/pic4_8_a.png |  | http://twt.mpei.ac.ru/books/vve/IMAGES/pic4_8_b.png |
|  | | |
| а) |  | б) |
|  | | |
| 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 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 pH ≥ 7. Отечественный катионит "сульфоуголь" содержит оба типа функциональных групп, поэтому его относят к среднекислотным катионитам.

Функциональными группами анионитов являются различные амины (-NH2, =NH, ºN), расположенные в порядке возрастания силы их основности, а также группы четвертичного аммониевого основания (-NR3OH). При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а группа -NR3OH придает аниониту сильноосновной характер. Аминогруппы способны присоединять ион водорода с образованием комплексов -NH3, =NH2 (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-, SO42-, NO3).

Сильноосновные (сильно диссоциирующие) аниониты с группой -NR3OH вступают в обменные реакции с анионами как сильных, так и слабых кислот (например, HCO3-, HSiO3) в широкой области значений pH. Среди сильноосновных анионитов различают - аниониты типа 1 с функциональной группой -N(CH3)3OH и типа 2 с группой -N(CH3)2 · (CH2 · CH2OH)OH. Их отличие состоит в том, что анионит типа 2 хуже поглощает анион HSiO3-, 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*п) для ионитов различных типов приведены в табл. 2.1.

|  |  |
| --- | --- |
| Типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов различных типов | |
| **Таблица 2.1**  Тип ионита | *E*п, г-экв/м3 |
| Сильнокислотный катионит с 8% ДВБ гелевого типа | 1800 |
| Слабокислотный катионит гелевого типа | 3500 |
| Сульфоуголь | 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*р), загруженного в фильтр, по известным характеристикам фильтра (*f* - площадь, м2; *h* - высота слоя ионита, м), концентрациям *C*исх и *C*ф [г-экв/м3] и количеству обработанной воды за фильтроцикл (*Q*, м3):

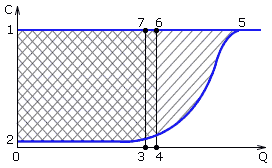


Рисунок 2.2 – Выходная кривая ионитного фильтра:  
1 – исходная концентрация удаляемого иона; 2 – концентрация удаляемого иона из фильтрата; 3 – объем обработанного раствора "до проскока"; 4 – объем обработанного раствора за рабочий цикл

|  |  |
| --- | --- |
| http://twt.mpei.ac.ru/books/vve/IMAGES/form4_5.png, | (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 H-катионирова-нии | при Na-ка-тионировании | при OH-ка-тионировании | |
| по Cl- | по SiO32- |
| 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 pH, 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](http://twt.mpei.ac.ru/ochkov/VPU_Book_New) в Mathcad-документах с именами Ep\_SU.mcd, Ep\_AH\_31.mcd и Ep\_AB\_17.mcd.

*Термическая* и *радиационная устойчивость* ионитов связана с воздействие 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 потери 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 A-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 (г·O2/дм3 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 г·O2/дм3 по перманганатной окисляемости в пересчете на O2; для сильнооосновного анионита макропористой структуры - 1.0 г·O2/дм3 и для слабоосновного анионита гелевого типа на акриловой основе - 6.0 г·O2/дм3. 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 позволят извлечь ценные компоненты из океанских глубин.

**3 ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ**

Таблица 3.1 – Исходные данные

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | | |  | | |  |  |
| № | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 |
| Частота, | 3825 | 1654 | 3936 | 3816 | 1648 | 3919 | 1580 | 1490 |

Вычислить  реакции  при температурах .

**4 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

Построение функции Бигеляйзена (формула 4.1) в интервале  проведено в ПО MATLAB R2021a с шагом *h* = 0,01.

 (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):

 (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 

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 9,66315789473684 | 4,17852631578947 | 9,94357894736842 |
|  | 9,02950819672131 | 3,90452459016393 | 9,29154098360656 |
|  | 7,98260869565217 | 3,45182608695652 | 8,21426086956522 |

Таблица 4.2 – Приведенные частоты для 

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 9,64042105263158 | 4,16336842105263 | 9,90063157894737 |
|  | 9,00826229508197 | 3,89036065573771 | 9,25140983606557 |
|  | 7,96382608695652 | 3,43930434782609 | 8,17878260869565 |

Таблица 4.3 – Приведенные частоты для 

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | 3,99157894736842 |
|  | 3,72983606557377 |
|  | 3,29739130434783 |

Таблица 4.4 – Приведенные частоты для 

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | 3,76421052631579 |
|  | 3,51737704918033 |
|  | 3,10956521739130 |

Проведен расчет *J* по формуле (4.3):

 (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 

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 0,396577748677981 | 0,276240633818857 | 0,399480625464959 |
|  | 0,389371832861269 | 0,264451799750608 | 0,392467435208098 |
|  | 0,375069133190944 | 0,243022956583408 | 0,378531339255744 |

Таблица 4.6 – J для 

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 0,396335140738110 | 0,275610727580913 | 0,399046488121641 |
|  | 0,389113208313897 | 0,263818822556313 | 0,392004352105005 |
|  | 0,374780156034426 | 0,242394233120761 | 0,378013036721512 |

Таблица 4.7 – J для 

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | 0,268290681296638 |
|  | 0,256478474350072 |
|  | 0,235129462647263 |

Таблица 4.8 – J для 

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | 0,258076301116297 |
|  | 0,246282087653534 |
|  | 0,225115947290682 |

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

 (4.4)

 (4.5)

Листинг программы:

|  |
| --- |
| %% Расчет dUi  dU1 = U1 - U4;  dU2 = U2 - U3; |

В результате получены следующие значения разности приведенных частот:

Таблица 4.9 – Разность приведенных частот для исходных соединений 

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 5,89894736842105 | 0,414315789473684 | 6,17936842105263 |
|  | 5,51213114754098 | 0,387147540983607 | 5,77416393442623 |
|  | 4,87304347826087 | 0,342260869565217 | 5,10469565217391 |

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

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 5,64884210526316 | 0,171789473684211 | 5,90905263157895 |
|  | 5,27842622950820 | 0,160524590163935 | 5,52157377049180 |
|  | 4,66643478260870 | 0,141913043478261 | 4,88139130434783 |

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

 (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 |

Таблица 4.11 – Факторы Бигеляйзена для исходных соединений 

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 4,86176978426014 | 2,63682937360719 | 4,99091647914234 |
|  | 4,50380777432619 | 2,45992103041860 | 4,62371047625183 |
|  | 3,92472799219046 | 2,18017704724192 | 4,02928708050774 |

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

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 4,75436632775502 | 2,56287871879104 | 4,87351839771571 |
|  | 4,40770807132583 | 2,39615211468205 | 4,51828365481530 |
|  | 3,84610345886384 | 2,13161520625703 | 3,94244585329579 |

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

 (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 |

Полученные значения сведены в таблицу (4.13):

Таблица 4.13 – Однократные коэффициенты разделения

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | 1,02259048821672 | 1,02885452763486 | 1,02408897881286 |
|  | 1,02180264696420 | 1,02661304987518 | 1,02333337822298 |
|  | 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 .



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  в зависимости от температуры при разных частотах.

Рассчитанные однократные коэффициенты разделения находятся в интервале  при этом значение коэффициента убывает при увеличении температуры. Максимальные значения однократного коэффициента разделения получены при частотах  и 