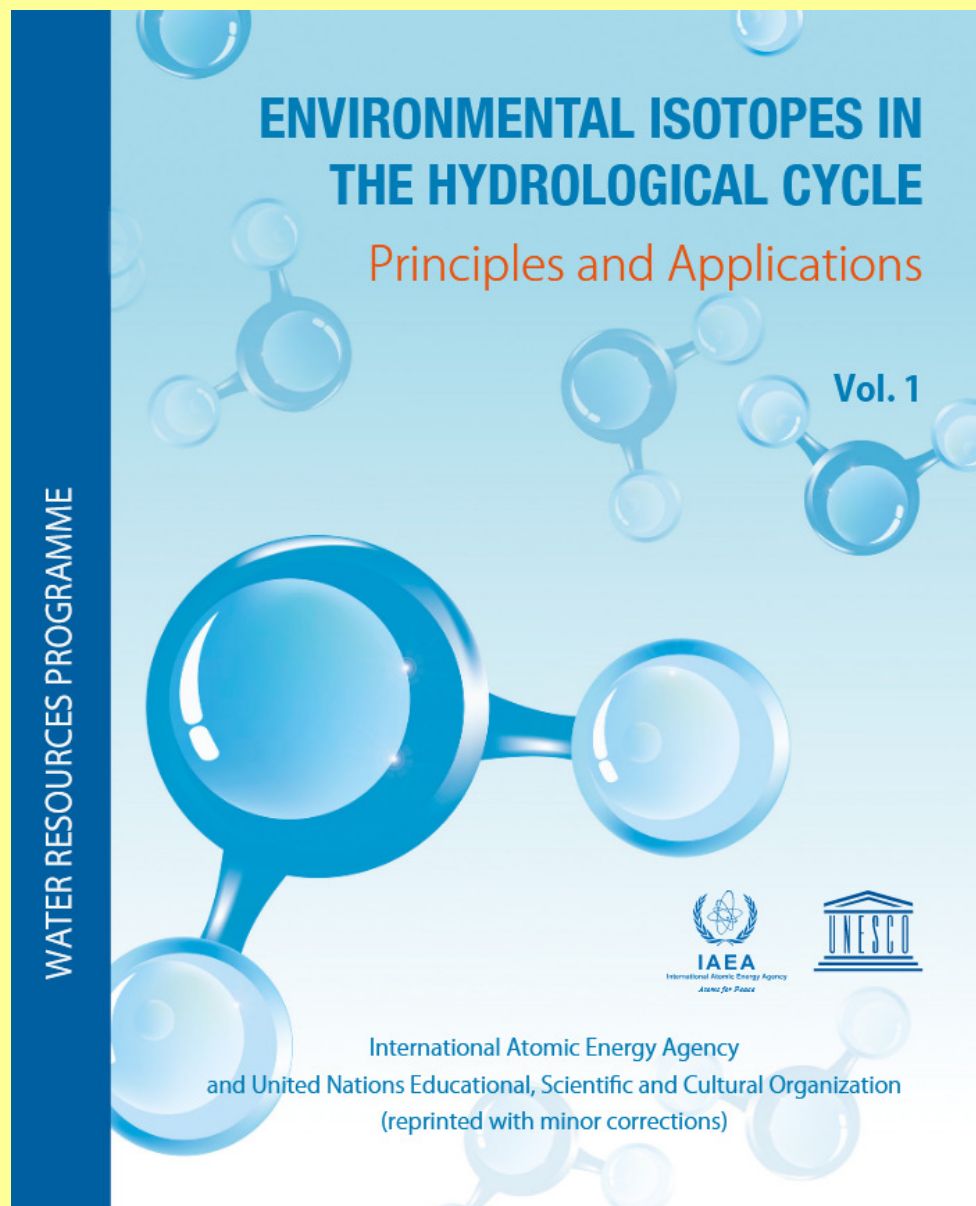


Fracjonowanie izotopowe

Literatura:

<http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/>

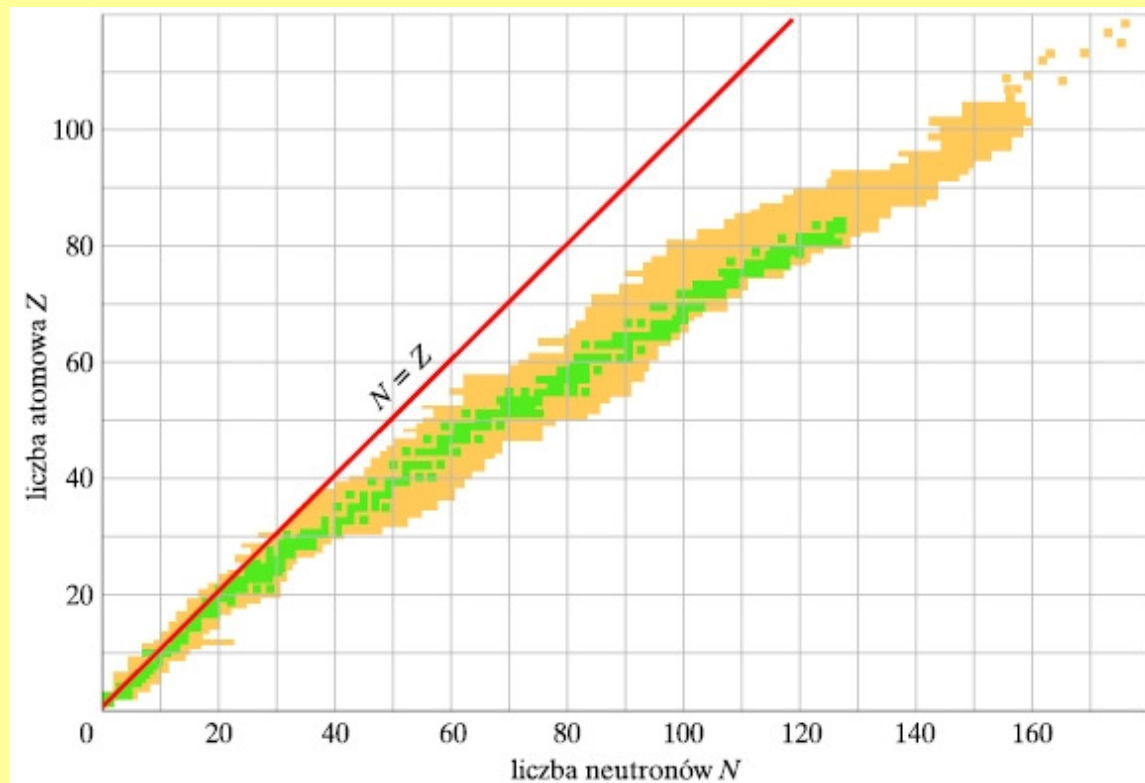


Izotopy - odmiany tego samego pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze.

IZOTOPY: Z - const.

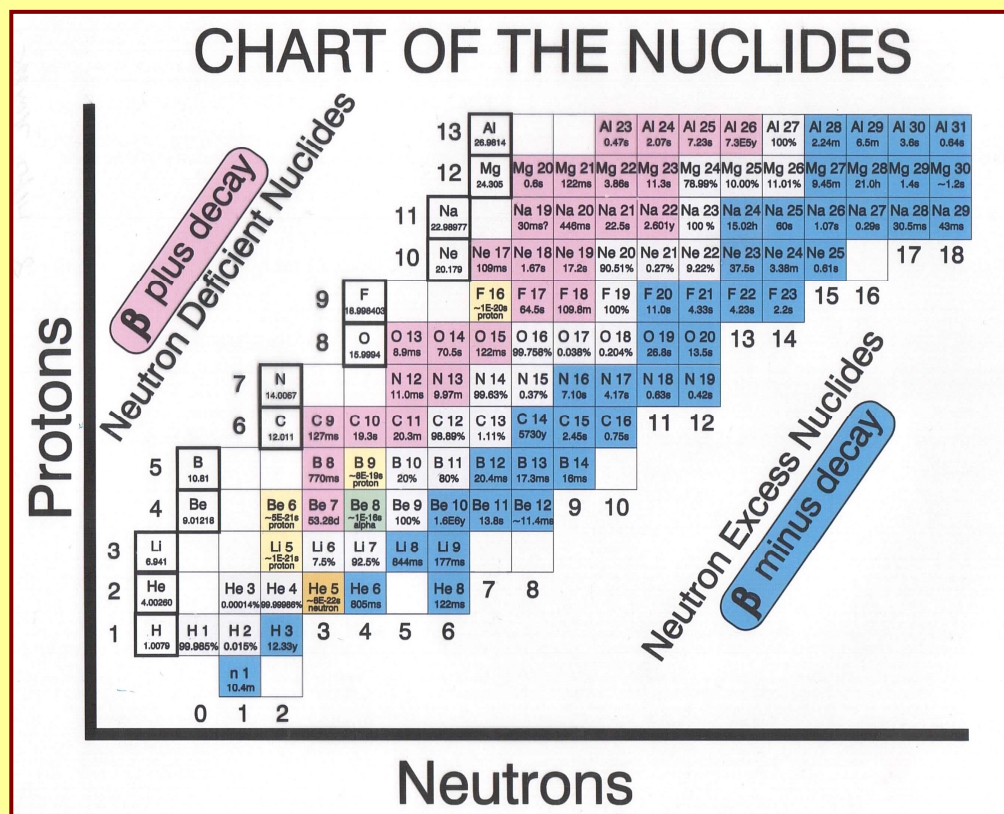
IZOTONY: N - const.

IZOBARY: $A = Z + N$ - const.

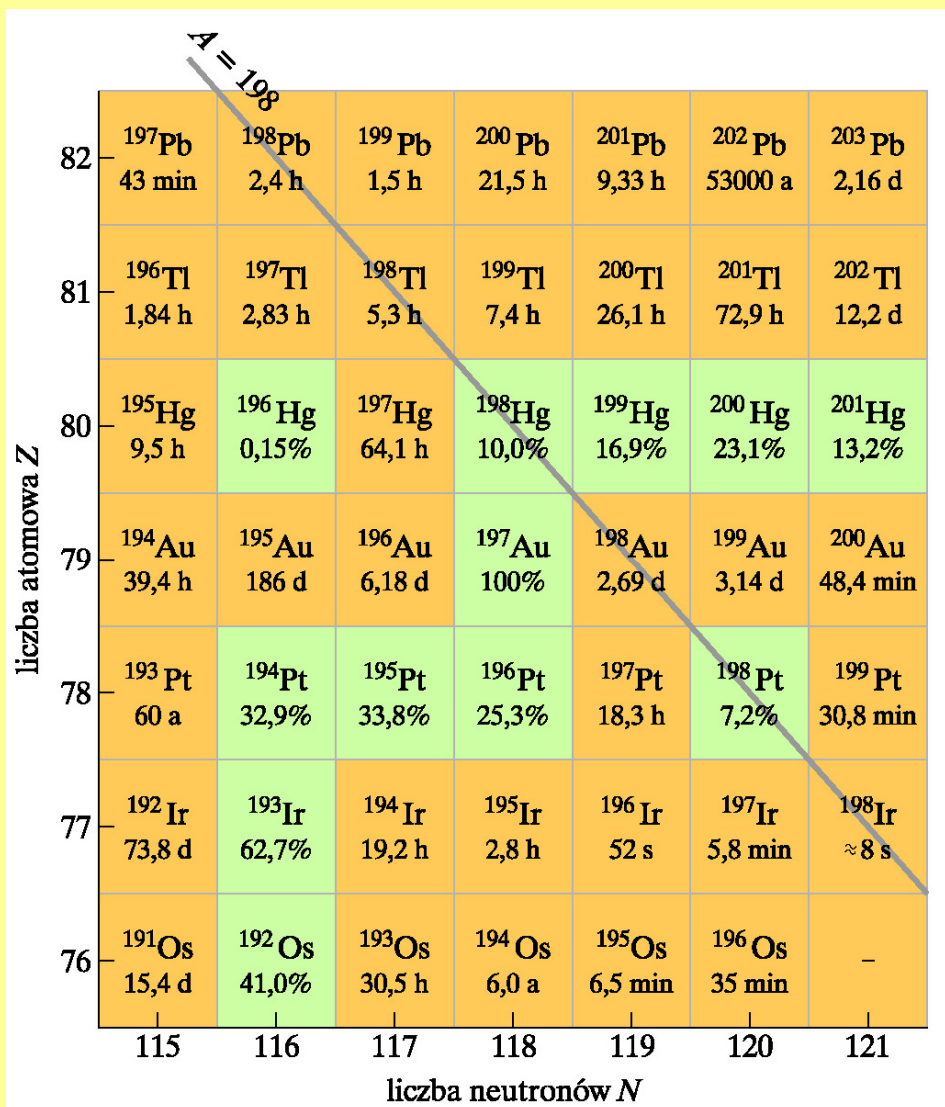


Rys. 43.4. Mapa znanych nuklidów. Kolorem zielonym zaznaczono pasmo nuklidów trwałych, a żółtym — promieniotwórczych. Lekkie, trwałe nuklidy mają niemal równe liczby protonów i neutronów. W przypadku cięższych nuklidów wzrasta nadmiar neutronów. Z rysunku wynika, że dla liczby atomowej $Z > 83$ (bizmut) nie istnieją trwałe nuklidy

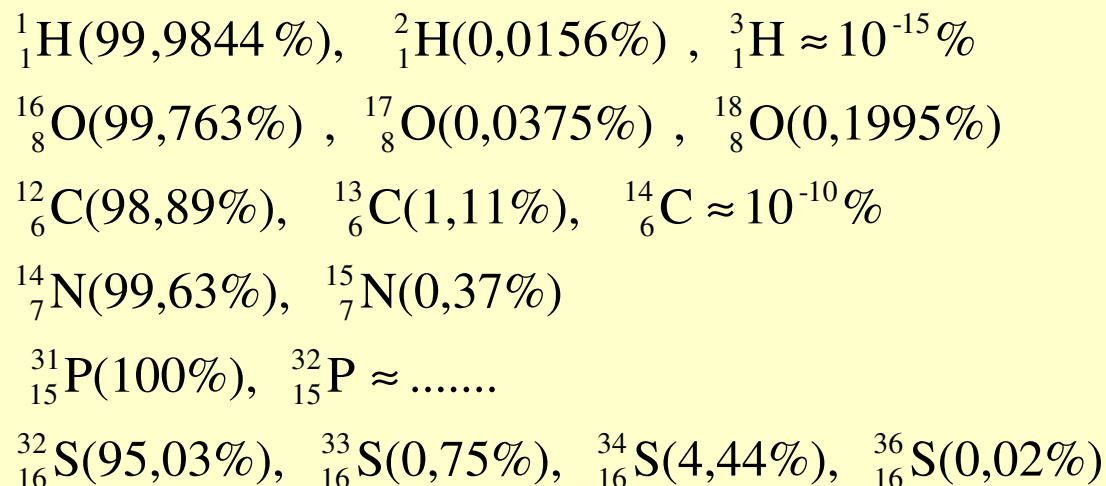
Izotopy - odmiany tego samego pierwiastka różniące się liczbą neutronów w jądrze.



Mapa nuklidów



Izotopy pierwiastków lekkich (H, C, N, O, P, S):

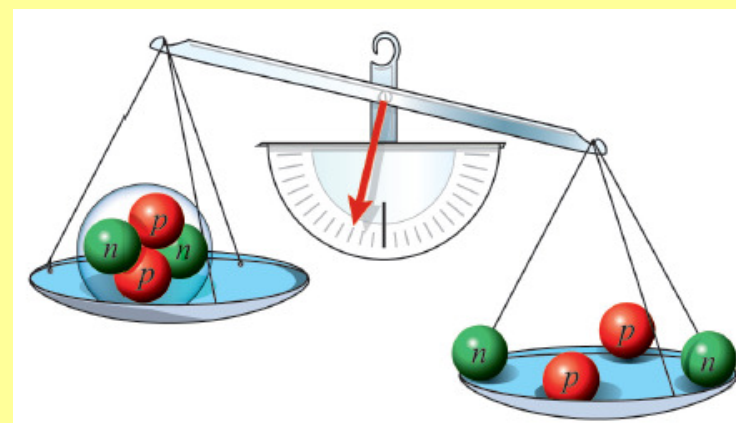


Masy:

${}^1\text{H}$ - 1,007825 Da (amu)	${}^{14}\text{N}$ - 14,003074
${}^2\text{H}$ - 2,014000	${}^{15}\text{N}$ - 15,000108
${}^{12}\text{C}$ - 12,000000	${}^{31}\text{P}$ - 30,973762
${}^{13}\text{C}$ - 13,003355	${}^{32}\text{S}$ - 31,972070
${}^{16}\text{O}$ - 15,994915	${}^{33}\text{S}$ - 32,971456
${}^{17}\text{O}$ - 16,999133	${}^{34}\text{S}$ - 33,967866
${}^{18}\text{O}$ - 17,999160	${}^{36}\text{S}$ - 35,967080

Defekt masy (niedobór masy, deficyt masy) – różnica między sumą mas nukleonów w jądrze atomowym a masą jądra.

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)m_n - m_j$$



Przykład:

Sumaryczna masa elementów składowych jądra atomu węgla ¹²C:

6 protonów = 6 x 1,007825 Da = 6,04695 Da

6 neutronów = 6 x 1,008665 Da = 6,05199 Da

Suma: 12, 09894 Da

Masa atomowa ¹²C = 12,00000 Da

Różnica: 0,09894 Da

Powyższa różnica nosi nazwę deficytu masy. Brakująca masa została zamieniona na energię wiązania jądra węgla ¹²C.

1 amu (Da) = 1,6605655 x 10⁻²⁷ kg

E = mc² = 1,6605655x10⁻²⁷(2,997925x10⁸)²

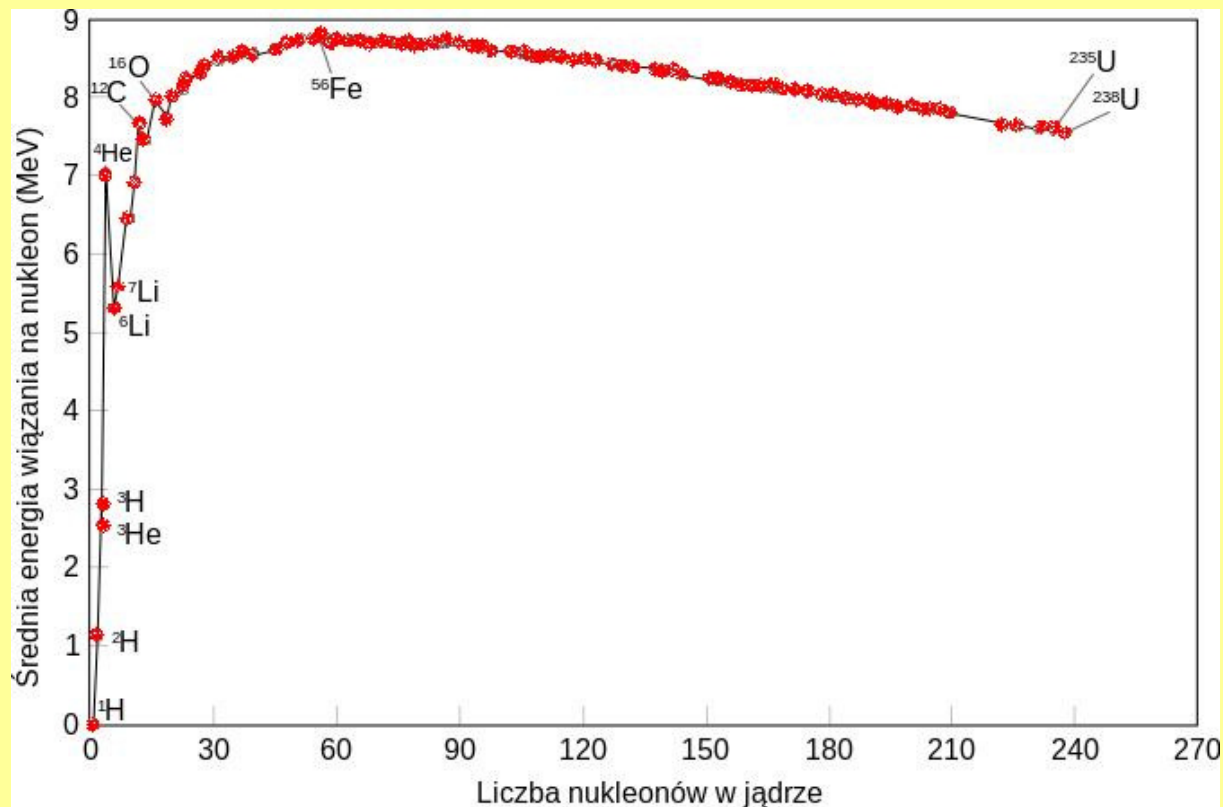
1 amu ≅ 931,5 MeV

Stąd energia wiązania jądra węgla ¹²C:

E_w = 0,09894 amu x 931,5 MeV/amu = 92,16 MeV

Energia wiązania na jeden nukleon:

92,16 MeV/12 = 7,68 MeV/nukleon



Energia wiązania na jeden nukleon w funkcji liczby masowej A

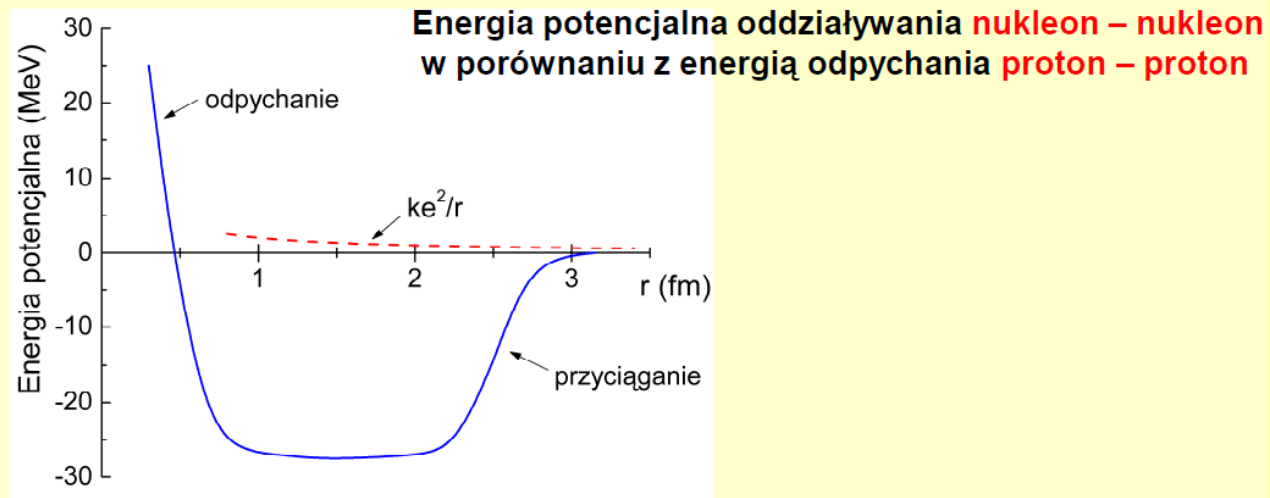
Największą wartość energii wiązania wśród wszystkich znanych trwałych nuklidów mają nukleony w jądrze niklu ${}^{62}\text{Ni}$ (ok. 8,794 MeV/nukleon).

Masy atomowe i energie wiązań można wyznaczyć doświadczalnie w oparciu o spektroskopię masową i bilans energii w reakcjach jądrowych.

	Z	A	Masa (u)	ΔE (MeV)	$\Delta E/A$
${}^1_0\text{n}$	0	1	1.0086654	-	-
${}^1_1\text{H}$	1	1	1.0078252	-	-
${}^4_2\text{He}$	2	4	4.0026033	28.3	7.07
${}^9_4\text{Be}$	4	9	9.0121858	58.0	6.45
${}^{12}_6\text{C}$	6	12	12.0000000	92.2	7.68
${}^{16}_8\text{O}$	8	16	15.994915	127.5	7.97
${}^{63}_{29}\text{Cu}$	29	63	62.929594	552	8.50
${}^{120}_{50}\text{Sn}$	50	120	119.9021	1020	8.02
${}^{184}_{74}\text{W}$	74	184	183.9510	1476	8.02
${}^{238}_{92}\text{U}$	92	238	238.05076	1803	7.58

Oddziaływanie nukleon-nukleon

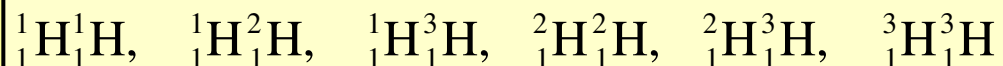
Siła jądrowa (oddziaływanie silne) → wiąże nukleony w jądrach atomowych → większa niż siła odpychania elektrostatycznego występująca pomiędzy protonami.



Oddziaływania proton - proton, proton - neutron i neutron - neutron są identyczne i nazywamy je **oddziaływaniami nukleon - nukleon**.

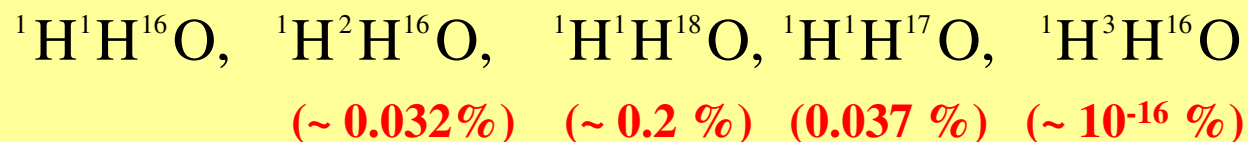
Jony o masach większych od jonu złożonego tylko z najlżejszych izotopów tworzących go pierwiastków (jon podstawowy) noszą nazwę **jonów izotopowych**. Cząsteczki tego samego związku chemicznego różniące się składem izotopowym noszą nazwę **izotopologów**.

H₂:



H₂O:

Możliwych jest 12 odmian izotopowych molekuł wody, z tego pięć występuje w naturze w stężeniach umożliwiającym ich praktyczne wykorzystanie:



Cząsteczki o tym samym składzie izotopowym, ale różniące się położeniem izotopów w cząsteczce noszą nazwę **izotopomerów**, np.



Definicja stosunku izotopowego:

$$R = \frac{\text{zawartosc izotopu "rzadkiego"}}{\text{zawartosc izotopu najbardziej "popularnego"}}$$

zawartość=abundancja

Przykłady:

$$\begin{aligned} {}^{13}\text{R}(\text{CO}_2) &= \frac{[{}^{13}\text{CO}_2]}{[{}^{12}\text{CO}_2]} & {}^{18}\text{R}(\text{CO}_2) &= \frac{[\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}]}{[\text{C}^{16}\text{O}_2]} \\ {}^2\text{R}(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{[{}^2\text{H}^1\text{HO}]}{[{}^1\text{H}_2\text{O}]} & {}^{18}\text{R}(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \end{aligned}$$

Należy rozróżniać pojęcie stosunku izotopowego i stężenia izotopowego.

Stężenie izotopowe jest definiowane następująco:

$${}^{13}\text{S} = \frac{[{}^{13}\text{CO}_2]}{[{}^{13}\text{CO}_2] + [{}^{12}\text{CO}_2]} = \frac{[{}^{13}\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]} = \frac{{}^{13}\text{R}}{1 + {}^{13}\text{R}}$$

W naturze obserwuje się różne stężenia (stosunki izotopowe) izotopów pierwiastków bądź molekuł izotopowych, w zależności od formy i miejsca ich występowania.

Zróźnicowanie izotopowe wynika z dwóch podstawowych przyczyn:

- **Różnice w fizycznych i chemicznych właściwościach molekuł izotopowych mających swe źródło w różnicy mas. Różnice te prowadzą do zróźnicowania (frakcjonowania) izotopowego w reakcjach chemicznych, procesach transportu (dyfuzja) i procesach zmiany fazy (parowanie, skraplanie, zamarzanie).**
- **Rozpad promieniotwórczy (w przypadku izotopów nietrwałych).**

Konsekwencje zróżnicowania mas molekuł izotopowych są dwojakie:

A. Cięższe molekuły izotopowe mają mniejszą mobilność;

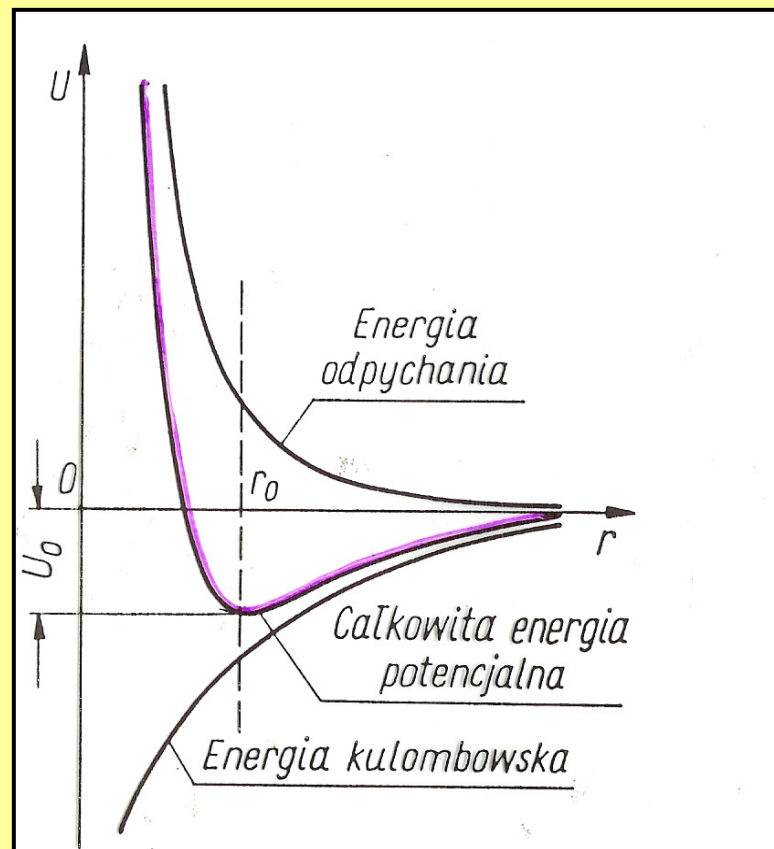
$$kT \propto \frac{1}{2}mV^2$$

Energia kinetyczna molekuły jest określona przez jej temperaturę, stąd molekuły o **większej** masie będą z konieczności poruszać się **wolniej**.

Praktyczne konsekwencje:

- cięższe molekuły będą miały mniejszą prędkość dyfuzji;
- częstość zderzeń z innymi molekułami jest mniejsza dla cięższych molekuł. To jest jedna z przyczyn dla których lekkie molekuły reagują łatwiej.

B. Cięższe molekuly izotopowe mają generalnie większe energie wiązania



Przykład: Wodór cząsteczkowy

Dla molekuł dwuatomowych dozwolone poziomy energetyczne (w przybliżeniu oscylatora harmonicznego) dane są równaniem:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

gdzie: h - stała Plancka, ν - częstość oscylacji atomów w molekułach wokół położenia równowagi.

Dla stanu podstawowego ($n = 0$) odpowiadającego temperaturze zera absolutnego, energia molekuły jest większa od zera i wynosi:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

W temperaturach pokojowych większość cząsteczek gazu jest w podstawowym stanie wibracyjnym.

Częstość oscylacji ν jest związana z masą atomów składających się na daną molekułę w następujący sposób:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

gdzie: k - stała opisująca kształt potencjału oddziaływania

μ - masa zredukowana

Dla molekuly AB składającej się z dwóch atomów A i B, masa zredukowana jest zdefiniowana w następujący sposób:

$$\mu \equiv \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

Przykład

Stąd, jeżeli jeden atom wodoru w molekuie wodoru zastąpimy "ciężkim" wodorem, masa zredukowana wzrośnie a częstość drgań w stanie podstawowym zmaleje.

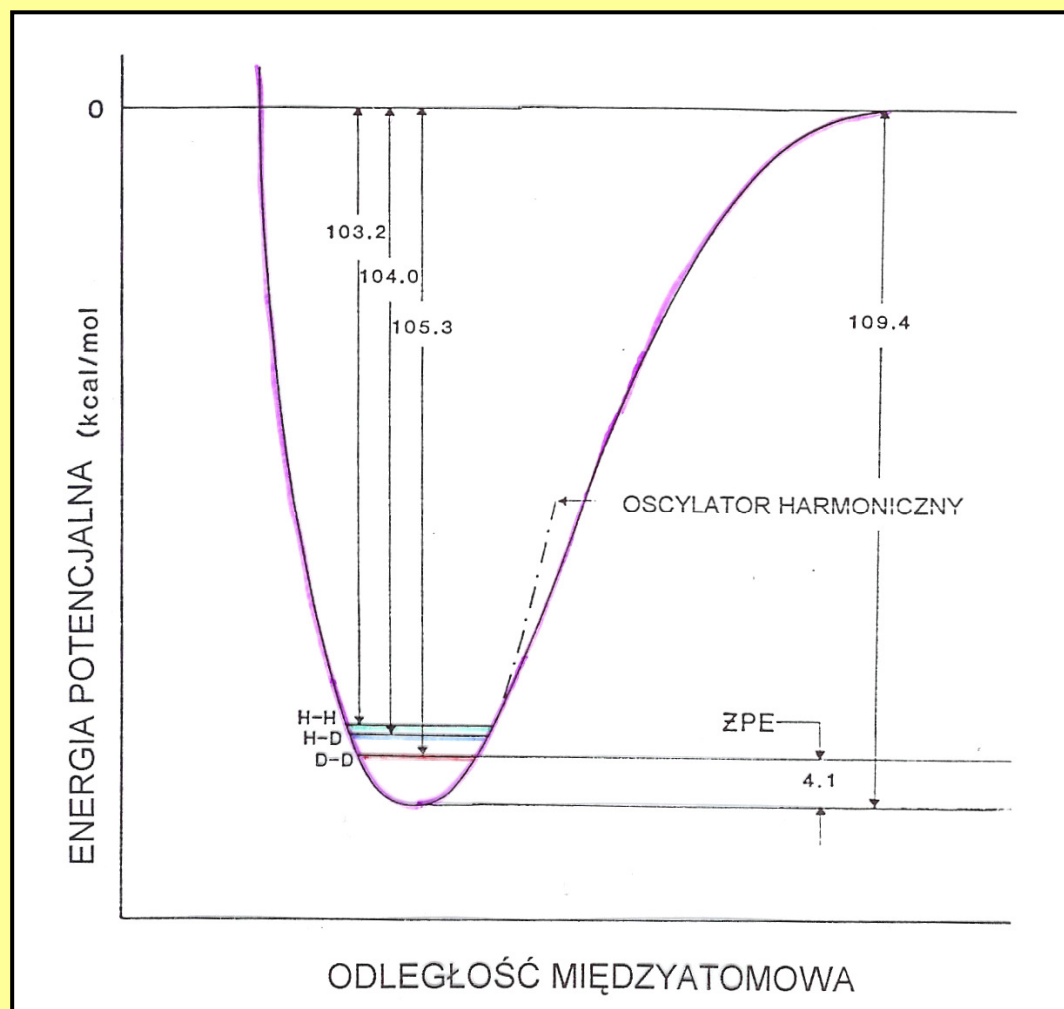
$$\mu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^1\text{H}\right)} = \frac{{}_1^1\text{H} \cdot {}_1^1\text{H}}{{}_1^1\text{H} + {}_1^1\text{H}} = \frac{\left({}_1^1\text{H}\right)^2}{2 \cdot {}_1^1\text{H}} = \frac{1}{2} \cdot {}_1^1\text{H}$$

$$\mu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^2\text{H}\right)} = \frac{{}_1^1\text{H} \cdot {}_1^2\text{H}}{{}_1^1\text{H} + {}_1^2\text{H}} = \frac{{}_1^1\text{H}}{\left(1 + \frac{{}_1^1\text{H}}{{}_1^2\text{H}}\right)}$$

$$\frac{\mu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^2\text{H}\right)}}{\mu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^1\text{H}\right)}} = \frac{2}{\left(1 + \frac{{}_1^1\text{H}}{{}_1^2\text{H}}\right)} \cong \frac{2}{\left(1 + \frac{1}{2}\right)} = 1,33$$

Stąd:

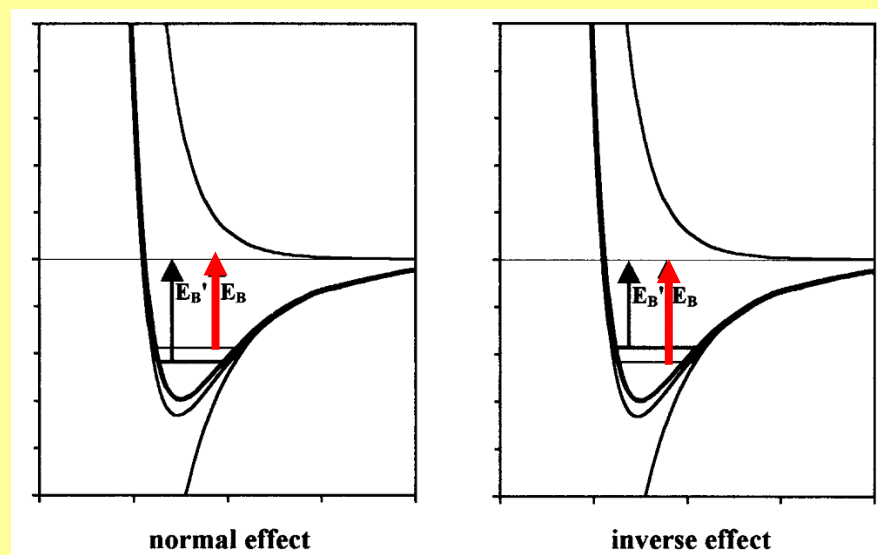
$$\frac{\nu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^1\text{H}\right)}}{\nu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^2\text{H}\right)}} = \sqrt{\frac{\mu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^2\text{H}\right)}}{\mu_{\left({}_1^1\text{H}-{}_1^1\text{H}\right)}}} = \sqrt{1,33} = 1,153$$



ZPE – energia stanu podstawowego ($T = 0 \text{ K}$)

Różnice energii wiązania różnych molekuł izotopowych danej substancji maleją ze wzrostem temperatury. Ilościowe określenie zależności energii wiązania molekuł od temperatury wymaga metod fizyki statystycznej.

Głębokość dołu energii potencjalnej może zależeć od mas cząstek (molekuł) w bardziej skomplikowany sposób. W pewnych warunkach, dla molekuł wieloatomowych, głębokość dołu energii potencjalnej jest większa dla **lekkich** molekuł izotopowych. Z tych samych powodów, energia wiązania ciężkich molekuł izotopowych może być mniejsza. Stąd mówi się o odwrotnym efekcie izotopowym (np. niższa rozpuszczalność $^{13}\text{CO}_2$ w wodzie w stosunku do $^{12}\text{CO}_2$).



Kinetyczny i równowagowy współczynnik frakcjonowania izotopowego

Proces frakcjonowania izotopowego jest opisany ilościowo poprzez porównanie stosunków izotopowych dwóch substancji (składników) w stanie równowagi termodynamicznej ($A \rightleftharpoons B$) bądź składników przed i po procesie transformacji chemicznej bądź fizycznej ($A \Rightarrow B$). Współczynnik frakcjonowania jest zdefiniowany jako stosunek dwóch stosunków izotopowych:

$$\alpha_A(B) = \alpha_{B/A} = \frac{R(B)}{R(A)} = \frac{R_B}{R_A}$$

Symbole $\alpha_{B/A}$ i $\alpha_{A/B}$ są równoważne odpowiednio $\alpha_A(B)$ i $\alpha_B(A)$.

Przykład: Spalanie (utlenianie) węgla do dwutlenku węgla

$$^{13}\alpha = ^{13}\text{R}(\text{CO}_2)/^{13}\text{R}(\text{C})$$

Generalnie efekty izotopowe są małe ($\alpha \approx 1$). Często do opisu frakcjonowania używa się wielkości zdefiniowanej jako odchylenie od jedności:

$$\varepsilon_{B/A} = \alpha_{B/A} - 1 = \frac{R_B}{R_A} - 1 \quad (\times 10^3)$$

gdzie ε reprezentuje wzbogacenie ($\varepsilon > 0$) lub zubożenie ($\varepsilon < 0$) w ciężki izotop w składniku B względem składnika A.

Ponieważ ε jest generalnie małą liczbą, z reguły podawane jest ono w promilach (‰).

Z definicji ε mamy:

$$\varepsilon_{B/A} = \frac{-\varepsilon_{A/B}}{1 + \varepsilon_{A/B}} \approx -\varepsilon_{A/B}$$

Mamy dwa rodzaje frakcjonowania: kinetyczne i równowagowe.

Fracjonowanie kinetyczne

Jest ono stowarzyszone z procesami "jednokierunkowymi" (nieodwracalnymi).

Przykłady:

- parowanie
- absorpcja i dyfuzja gazów
- nieodwracalne reakcje chemiczne (rozkład materii organicznej, wytrącanie kalcytu)

Średnia energia kinetyczna molekuł:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \bar{V}^2 \propto kT$$

Stąd, w stałej temperaturze molekuly izotopowe o większej masie będą miały mniejszą średnią prędkość V .

Przykład: Molekuły izotopowe dwutlenku węgla CO₂

¹²C¹⁶O¹⁶O ("normalna") = 44 (masa cząsteczkowa)

¹²C¹⁸O¹⁶O ("ciężka") = 46 (masa cząsteczkowa)

Ponieważ obie cząsteczki mają tę samą średnią energię kinetyczną (temperaturę), stąd:

$$\frac{1}{2} m_{44} \overline{V}_{44}^2 = \frac{1}{2} m_{46} \overline{V}_{46}^2$$
$$\frac{\overline{V}_{44}}{\overline{V}_{46}} = \sqrt{\frac{m_{46}}{m_{44}}} = \sqrt{\frac{46}{44}} = 1,022$$

Średnia prędkość "normalnych" molekuł CO₂ (masa 44) jest o 2,2% większa od prędkości "ciężkich" molekuł CO₂ (masa 46), bez względu na temperaturę gazu.

Dyfuzja CO₂ w powietrzu jest opisana pierwszym prawem Fick'a:

$$F = -D \frac{dC}{dx}$$

gdzie dC/dx jest gradientem stężenia w kierunku ruchu dyfuzyjnego a D jest współczynnikiem dyfuzji.

Współczynnik dyfuzji D jest proporcjonalny do temperatury gazu oraz do $1/\sqrt{\mu}$, gdzie μ jest masą zredukowaną (dla dyfuzji gazu A w gazie B).

Frakcjonowanie w procesie dyfuzji jest dane poprzez stosunek współczynników dyfuzji dla molekuł izotopowych:

$$\alpha = \frac{{}^*D}{D} = \sqrt{\frac{\mu}{{}^*\mu}} = \sqrt{\frac{{}^*M_A + M_B}{M_A + {}^*M_B} \frac{M_A \cdot M_B}{{}^*M_A \cdot M_B}}$$

Dla dyfuzji CO_2 w powietrzu mamy:

$${}^{13}\alpha = \left[\frac{45 + 29}{45 \times 29} \frac{44 \times 29}{44 + 29} \right]^{1/2} = 0,9956$$

Stąd ${}^{13}\epsilon = -4,4 \text{‰}$. W wyniku dyfuzji dwutlenek węgla jest zubożony w ${}^{13}\text{C}$ o $4,4 \text{‰}$.

Dla dyfuzji pary wodnej w powietrzu mamy:

$${}^{18}\alpha = \left[\frac{20 + 29}{20 \times 29} \frac{18 \times 29}{18 + 29} \right]^{1/2} = 0,969$$

W wyniku dyfuzji para wodna staje się zubożona w ${}^{18}\text{O}$ o 31‰ . Stąd ${}^{18}\epsilon = -31 \text{‰}$.

Frakcjonowanie równowagowe

Zróżnicowanie izotopowe między substratem i produktem bądź różnymi fazami tej samej substancji w warunkach równowagi termodynamicznej

Reakcja wymiany izotopowej:



gdzie ” * ” oznacza obecność ciężkiego izotopu.

Stała równowagi reakcji odwracalnej $mA+nB \leftrightarrow pC+qD$:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Stała równowagi dla powyższej reakcji wymiany pomiędzy fazami tej samej substancji bądź dwoma reagującymi substancjami jest dana następującą zależnością:

$$K \equiv \frac{[A] \cdot [*B]}{[*A] \cdot [B]} = \frac{[*B]/[B]}{[*A]/[A]} = \frac{R_B}{R_A} = \alpha_{B/A}$$

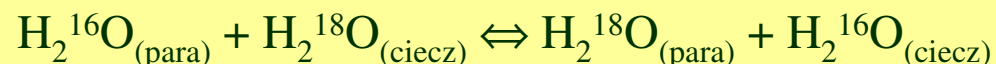
Jeżeli posiadamy wystarczającą informację o energiach wiązania w atomach i molekułach, wielkość frakcjonowania może być wyliczona.

Warunki równowagi termodynamicznej są stosunkowo łatwe do zrealizowania w laboratorium. Współczynniki frakcjonowania równowagowego zmierzone w laboratorium wykazują dobrą zgodność z wartościami obliczonymi.

Generalnym warunkiem ustalenia się równowagi izotopowej pomiędzy dwoma składnikami (fazami) jest istnienie mechanizmu wymiany izotopowej. Tym mechanizmem może być reakcja odwracalnej wymiany chemicznej:



bądź odwracalna reakcja parowania/kondensacji w warunkach nasycenia:



Stałe reakcji procesów wymiany i w konsekwencji czasy ustalania się równowagi izotopowej zmieniają się w szerokim zakresie. Przykładowo, ustalanie się równowagi izotopowej dla reakcji $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ zachodzi w temperaturze pokojowej w czasie rzędu minut do godzin, natomiast dla reakcji $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2$ wymaga czasu rzędu tysięcy lat.

Przykład: Reakcja wymiany $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

Dla pojedynczych reakcji "w przód":



szybkości reakcji wynoszą odpowiednio:

$$^{12}r = ^{12}k[^{12}\text{CO}_2] \quad \text{oraz} \quad ^{13}r = ^{13}k[^{13}\text{CO}_2]$$

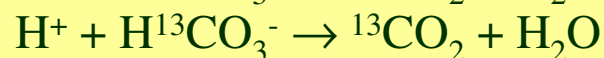
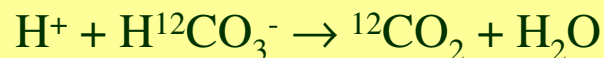
gdzie ^{12}k i ^{13}k są stałymi szybkości reakcji.

Stąd stosunek izotopowy węgla w formującym się wodorowęglanie (ΔHCO_3^-) wynosi:

$$^{13}R(\Delta\text{HCO}_3^-) = \frac{^{13}r}{^{12}r} = \frac{^{13}k[^{13}\text{CO}_2]}{^{12}k[^{12}\text{CO}_2]} = \alpha_k \, ^{13}R(\text{CO}_2)$$

gdzie α_k jest kinetycznym współczynnikiem frakcjonowania.

Reakcje odwrotne:



i odpowiednie szybkości reakcji:

$$^{12}r' = ^{12}k'[\text{H}^{12}\text{CO}_3^-] \quad ^{13}r' = ^{13}k'[\text{H}^{13}\text{CO}_3^-]$$

Formujący się dwutlenek węgla będzie miał skład izotopowy:

$${}^{13}R(\Delta CO_2) = \frac{{}^{13}r'}{{}^{12}r'} = \frac{{}^{13}k'}{{}^{12}k'} \left[\frac{H^{13}CO_3^-}{H^{12}CO_3^-} \right] = \alpha_k {}^{13}R(HCO_3^-)$$

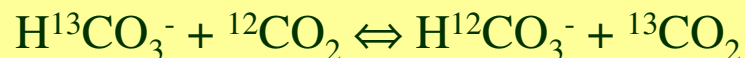
Warunek równowagi izotopowej:

$${}^{13}R(\Delta HCO_3^-) = {}^{13}R(\Delta CO_2)$$

Stąd:

$$\frac{\alpha_k'}{\alpha_k} = \frac{{}^{13}R(CO_2)}{{}^{13}R(HCO_3^-)} = \frac{[{}^{13}CO_2] \cdot [H^{12}CO_3^-]}{[{}^{12}CO_2] \cdot [H^{13}CO_3^-]} = \alpha_e \quad (**)$$

Równowagowy współczynnik frakcjonowania α_e jest równoważny stałej równowagi K reakcji wymiany izotopowej:



Generalnie wartości α_k i α_k' są mniejsze od jedności o więcej niż jeden procent. Dla stosunków tych wartości różnice te są generalnie mniejsze.

Teoretyczne podstawy frakcjonowania równowagowego

Podstawowe równanie mechaniki statystycznej (rozkład Boltzmann) podaje prawdopodobieństwo obsadzenia danego stanu energetycznego ε_r przez cząstkę w dużym zespole cząstek:

$$p_r = \frac{e^{-\varepsilon_r / kT}}{q}$$

gdzie k jest stałą Boltzmann a T temperaturą w skali bezwzględnej. Wielkość q zwana jest funkcją rozdziału (partition function) i jest określona poprzez żądanie, aby suma wszystkich prawdopodobieństw była równa jedności:

$$\sum_{r=0}^{\infty} p_r = 1$$

Stąd:

$$q = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_r / kT}$$

Funkcja rozdziału jest zatem sumą obsadzeń wszystkich poziomów energetycznych danego układu. Determinuje ona stan energetyczny systemu.

Rozważmy reakcję wymiany izotopowej:



gdzie A i B oznaczają dwa różne składniki reakcji (przykładowo CO₂ i HCO₃⁻) bądź dwie fazy tej samej substancji (przykładowo, ciekła woda i para wodna). Znak "*" odnosi się do obecności ciężkich izotopów w molekułe (¹³C, ¹⁸O, ²H, itd.). W definicji równowagowego współczynnika frakcjonowania (stałej szybkości reakcji), stężenia poszczególnych typów molekuł mogą być wyrażone przez odpowiednie funkcje rozdziału:

$$\alpha_A(B) = K = \frac{q_A^* q_B}{q_A q_B^*} = \frac{q_B^* / q_B}{q_A^* / q_A} \quad (*)$$

Stąd, do wyliczenia równowagowego współczynnika frakcjonowania potrzebna jest znajomość funkcji rozdziału q .

$$q_{tot} = q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vibr} \quad (**)$$

Większość naturalnych systemów jest zbyt skomplikowana aby w precyzyjny sposób wyliczyć funkcje rozdziału. Stosunkowo proste systemy stanowią idealne gazy jedno- bądź dwuatomowe. Ruch postępowy molekuł nie jest utrudniany przez obecność innych molekuł, występują tylko wewnętrzne rotacje i wibracje molekuł wokół głównych osi symetrii.

Postaci funkcji rozdziału

Ruchowi postępowemu molekuł odpowiada następująca funkcja rozdziału:

$$q_{trans} = \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} V$$

gdzie V jest objętością w której molekuly poruszają się swobodnie (bez zderzeń), m jest masą molekuly, h jest stałą Plancka. W gazie, przyczynek do całkowitej funkcji rozdziału pochodzący od ruchu postępowego jest zatem dany następującym wyrażeniem:

$$\left(\frac{q}{q} \right)_{trans} = \left(\frac{m}{m} \right)^{3/2} = \left(\frac{M}{M} \right)^{3/2}$$

gdzie M jest masą molową. Przyczynek ten nie zależy od temperatury.

Ruchowi obrotowemu odpowiada następująca funkcja rozkładu:

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 \mu r_0^2 kT}{sh^2}$$

gdzie r_0 jest odległością między dwoma atomami a μ jest zredukowaną masą molekuly ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$); $s = 1$ dla molekuł jednoatomowych oraz $s = 2$ dla molekuł dwuatomowych zawierających identyczne atomy.

Przyczynek do całkowitej funkcji rozdziału pochodzący od ruchu obrotowego jest zatem dany następującym wyrażeniem:

$$\left(\frac{q^*}{q} \right)_{rot} = \frac{\mu^*}{\mu}$$

Ruchowi wibracyjnemu odpowiada następująca funkcja rozdziału:

$$q_{vibr} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (***)$$

gdzie ν jest częstością wibracji dwóch atomów molekuly względem siebie. Ta częstość może być wyznaczona z pomiarów spektroskopowych.

Zależność częstości wibracji od masy dla przybliżenia oscylatora harmonicznego jest dana wyrażeniem:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k'}{\mu} \right)^{1/2}$$

gdzie μ jest masą zredukowaną a k' jest stałą sprężenia (stała "sprężyny"). W pierwszym przybliżeniu k' nie zmienia się przy podstawieniu ciężkiego atomu w molekulę. Stąd:

$$\frac{\nu^*}{\nu} = \left(\frac{\mu}{\mu^*} \right)^{1/2}$$

Frakcjonowanie równowagowe

W normalnych temperaturach funkcja wykładnicza w mianowniku wyrażenia (***) jest w przybliżeniu równa zero. Stąd:

$$\left(\frac{^*q}{q}\right)_{vibr} = e^{h(\nu - ^*\nu)/2kT}$$

lub

$$\left(\frac{^*q}{q}\right)_{vibr} = \exp\left[\frac{h\nu}{2kT}\left(1 - \sqrt{\frac{\mu}{^*\mu}}\right)\right]$$

Łącząc wszystkie przyczynki otrzymujemy wyrażenie na całkowitą funkcję rozdziału dla molekuł dwuatomowego gazu w normalnych temperaturach:

$$\left(\frac{^*q}{q}\right) = \left(\frac{^*m}{m}\right)^{3/2} \left(\frac{^*\mu}{\mu}\right) \exp\left[\frac{h\nu}{2kT}\left(1 - \sqrt{\frac{\mu}{^*\mu}}\right)\right] \quad (***)$$

gdzie m i *m odnosi się do mas izotopów wymienianych w procesie wymiany izotopowej. Możemy zatem wyliczyć współczynnik frakcjonowania izotopowego:

$$\alpha_A(B) = K = \frac{q_A^* q_B}{q_A q_B^*} = \frac{q_B^* / q_B}{q_A^* / q_A} \quad (***)$$

Generalna, przybliżona zależność współczynnika frakcjonowania od temperatury może być uzyskana z równań (*****) i (****):

$$\alpha = A \cdot e^{B/T}$$

gdzie A i B oznaczają stałe które zawierają wielkości niezależne od temperatury (masy molekuł, częstości wibracji).

Logarytm naturalny współczynnika frakcjonowania:

$$\ln \alpha = \ln A + \frac{B}{T}$$

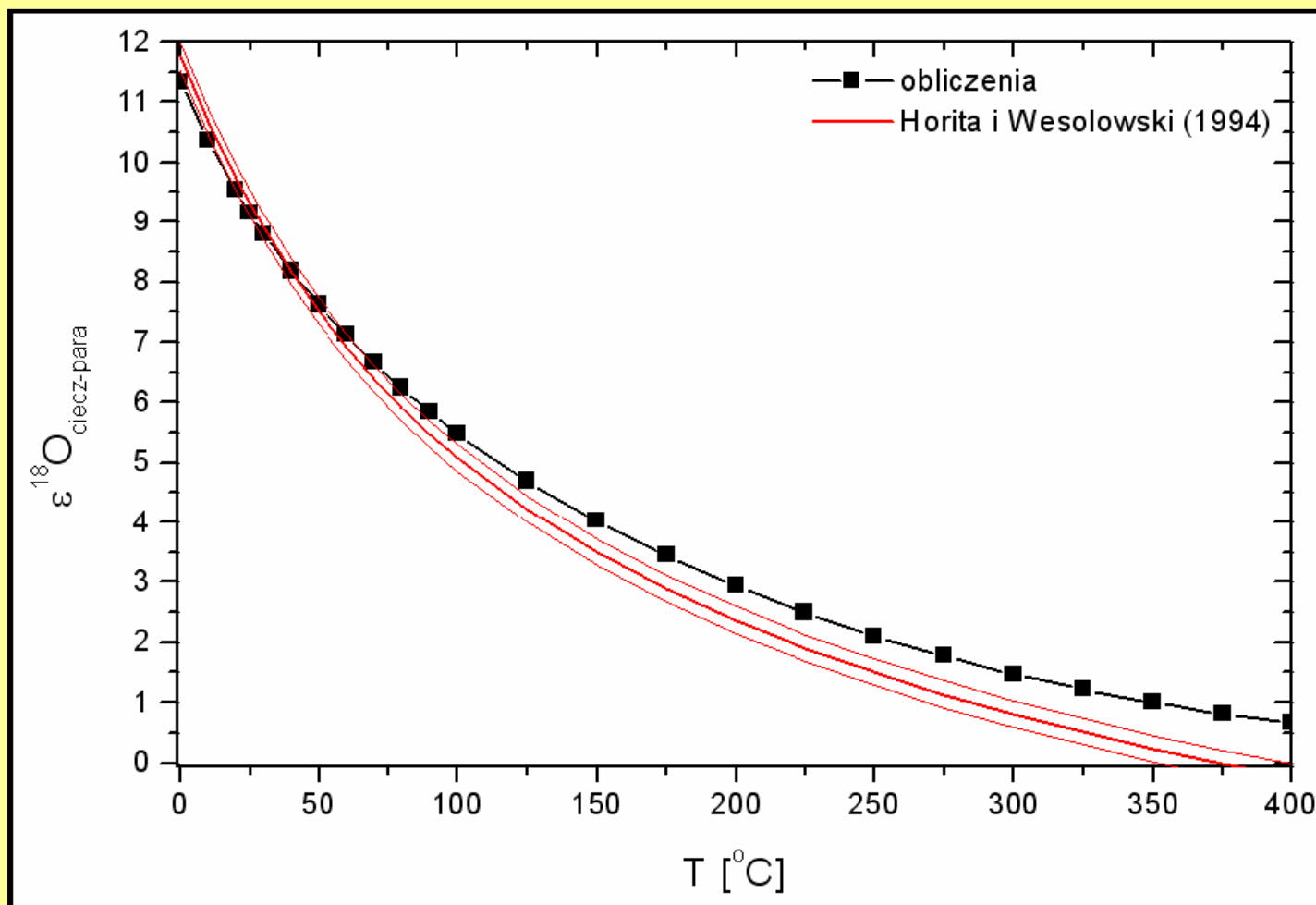
Często jest używane przybliżenie:

$$\varepsilon \approx \ln(1 + \varepsilon) = \ln A + \frac{B}{T}$$

Wnioski:

- ✓ W procesach kinetycznych (jednokierunkowych lub równowagowych) utworzona faza (lub produkt) jest zubożona w cięższy izotop w stosunku do fazy (składnika) pierwotnej ($\alpha_k < 1$); szybko parująca woda jest zubożona w ^{18}O w stosunku do wody pierwotnej.
- ✓ W procesie (odwracalnym) równowagi izotopowej nie można precyzyjnie przewidzieć, czy faza (składnik) będzie wzbogacony, czy zubożony w cięższy izotop. Jednakże faza o większej gęstości (np. woda w stosunku do pary) lub składnik o większej masie cząsteczkowej (np. CaCO_3 w stosunku do CO_2) zawiera zwykle więcej izotopu cięższego.
- ✓ Jeśli zapewnimy warunki równowagi i dysponujemy wystarczającymi danymi spektroskopowymi dotyczącymi energii wiązań, możemy obliczyć współczynnik α_e .
- ✓ Regułą jest zmniejszenie efektu frakcjonowania ze zwiększeniem temperatury. W bardzo wysokich temperaturach różnice izotopowe między składnikami znikają.

Przykład: Równowaga izotopowa w układzie woda – para wodna



W temperaturze 10°C stosunek izotopowy ($^2\text{H}/^1\text{H}$) w wodzie jest ok. 10 % większy niż w parze wodnej będącej w równowadze termodynamicznej z tą wodą.