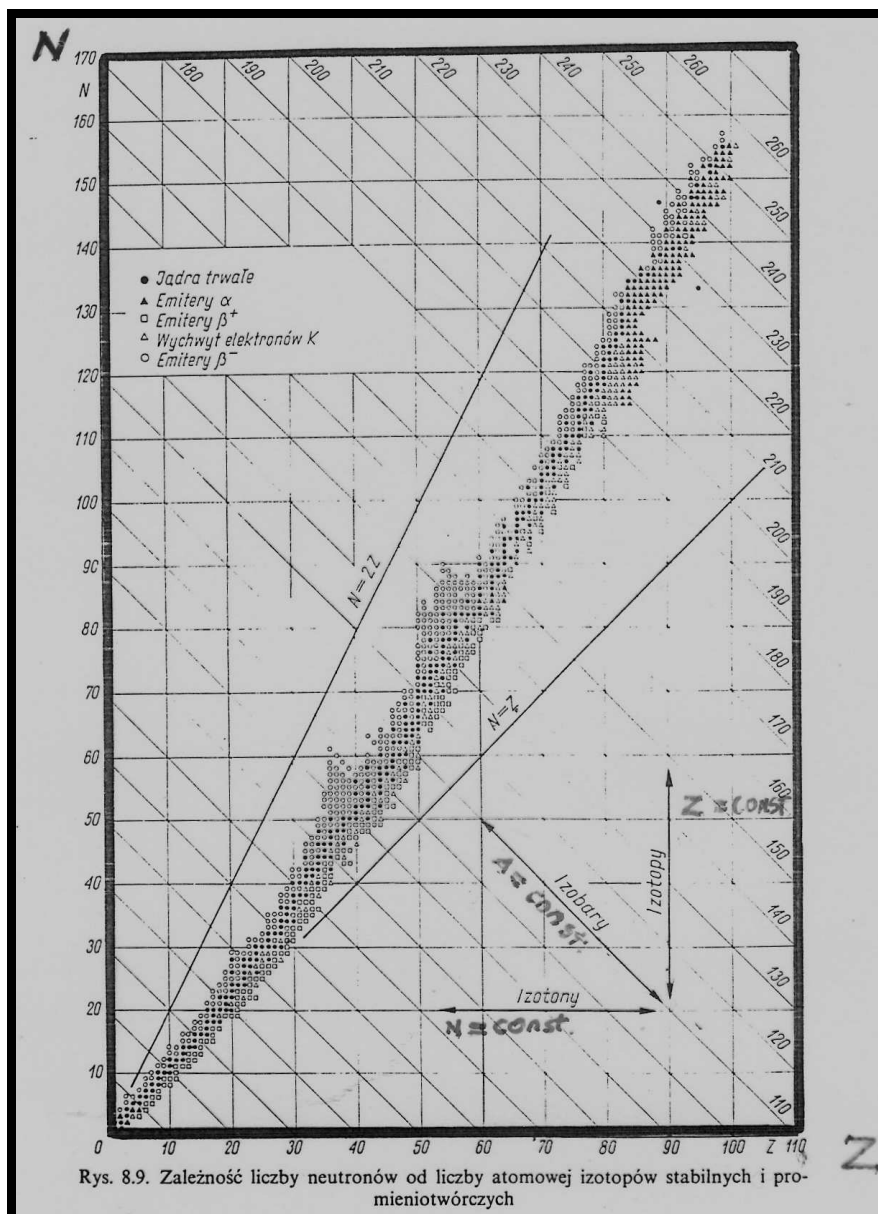
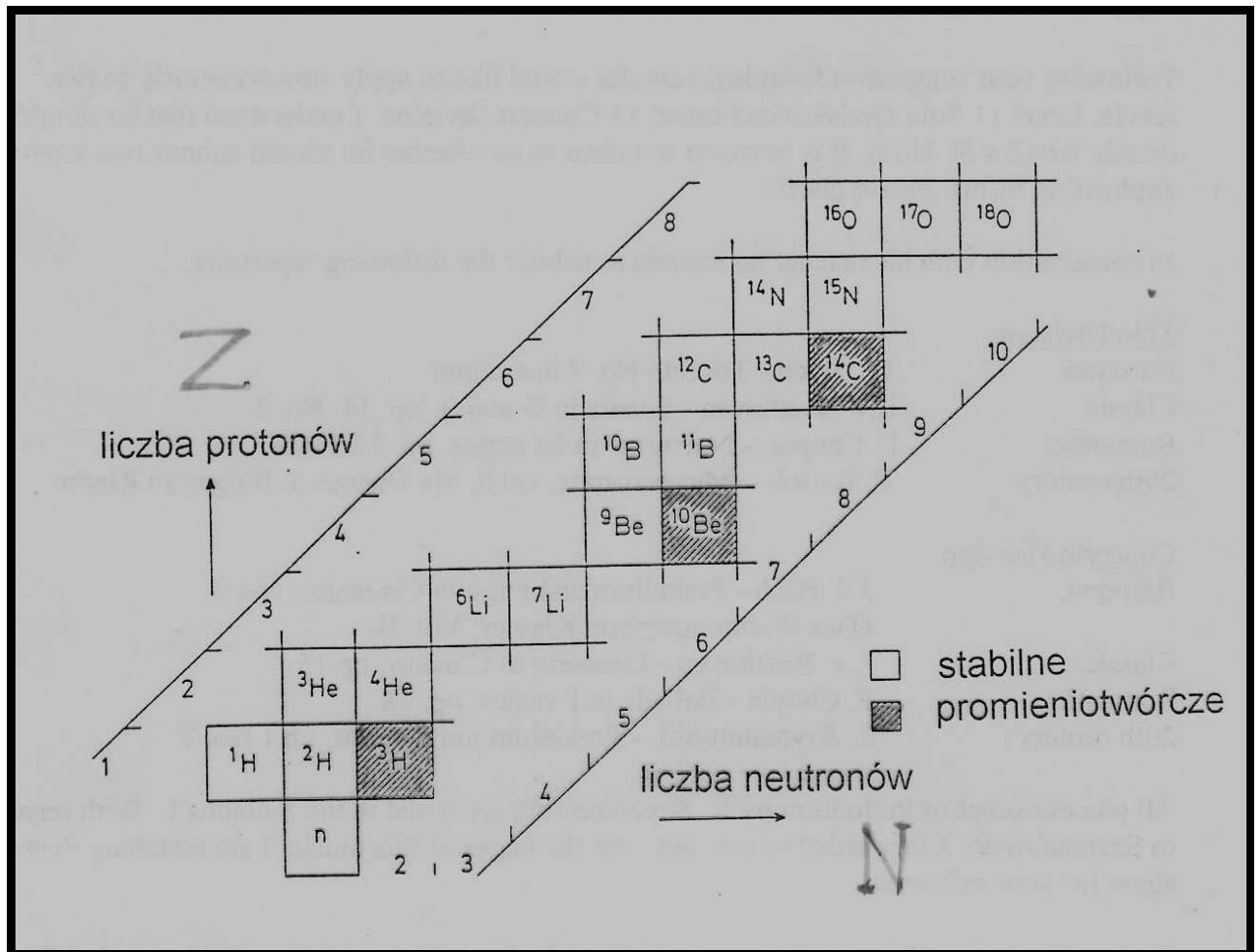


FRAKCJONOWANIE IZOTOPOWE

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

Ścieżka nuklidów:





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

${}^1_1\text{H}$ (99,9844%), ${}^2_1\text{H}$ (0,0156%), ${}^3_1\text{H} \approx 10^{-15}\%$
 ${}^{16}_8\text{O}$ (99,763%), ${}^{17}_8\text{O}$ (0,0375%), ${}^{18}_8\text{O}$ (0,1995%)
 ${}^{12}_6\text{C}$ (98,89%), ${}^{13}_6\text{C}$ (1,11%), ${}^{14}_6\text{C} \approx 10^{-10}\%$
 ${}^{14}_7\text{N}$ (99,63%), ${}^{15}_7\text{N}$ (0,37%)
 ${}^{31}_{15}\text{P}$ (100%), ${}^{32}_{15}\text{P} \approx \dots\dots$
 ${}^{32}_{16}\text{S}$ (95,03%), ${}^{33}_{16}\text{S}$ (0,75%), ${}^{34}_{16}\text{S}$ (4,44%), ${}^{36}_{16}\text{S}$ (0,02%)

Masy:

${}^1\text{H}$ - 1,007825 Da (amu)

${}^2\text{H}$ - 2,014000

${}^{12}\text{C}$ - 12,000000

${}^{13}\text{C}$ - 13,003355

${}^{16}\text{O}$ - 15,994915

${}^{17}\text{O}$ - 16,999133

${}^{18}\text{O}$ - 17,999160

${}^{14}\text{N}$ - 14,003074

${}^{15}\text{N}$ - 15,000108

${}^{31}\text{P}$ - 30,973762

${}^{32}\text{S}$ - 31,972070

${}^{33}\text{S}$ - 32,971456

${}^{34}\text{S}$ - 33,967866

${}^{36}\text{S}$ - 35,967080

"Deficyt" masy:

Przykład

Sumaryczna masa elementów składowych jądra atomu węgla ^{12}C :

$$6 \text{ protonów} = 6 \times 1,007825 \text{ Da} = 6,04695 \text{ Da}$$

$$6 \text{ neutronów} = 6 \times 1,008665 \text{ Da} = 6,05199 \text{ Da}$$

$$\text{Suma:} \quad \text{-----} \quad 12,09894 \text{ Da}$$

$$\text{Masa atomowa } ^{12}\text{C} \quad \quad \quad = 12,00000 \text{ Da}$$

$$\text{Różnica:} \quad \quad \quad \text{-----} \quad 0,09894 \text{ Da}$$

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

$$1 \text{ amu (Da)} = 1,6605655 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$E = mc^2 = 1,6605655 \times 10^{-27} (2,997925 \times 10^8)^2$$

$$1 \text{ amu} \equiv 931,5 \text{ MeV}$$

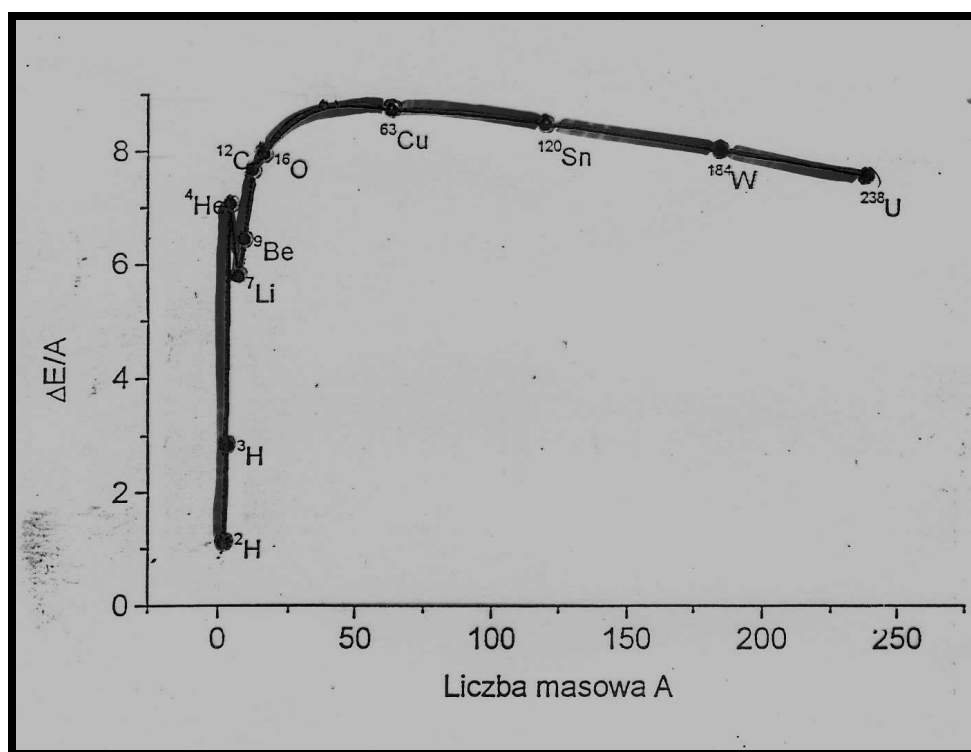
Stąd energia wiązania jądra węgla ^{12}C :

$$E_w = 0,09894 \text{ amu} \times 931,5 \text{ MeV/amu} = 92,16 \text{ MeV}$$

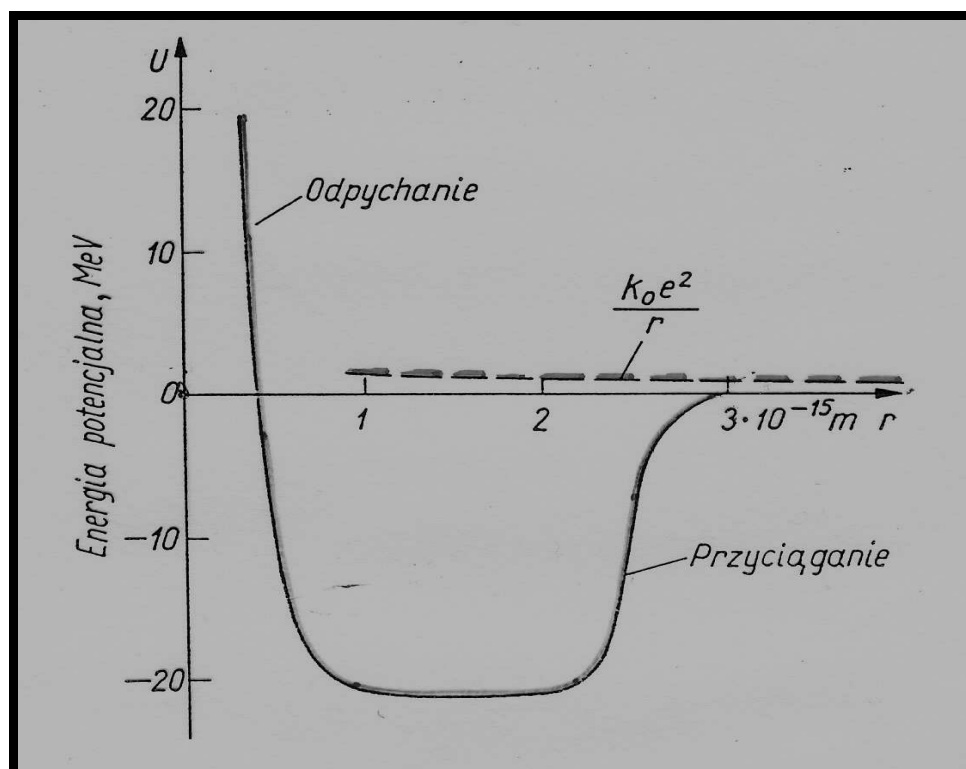
Energia wiązania na jeden nukleon:

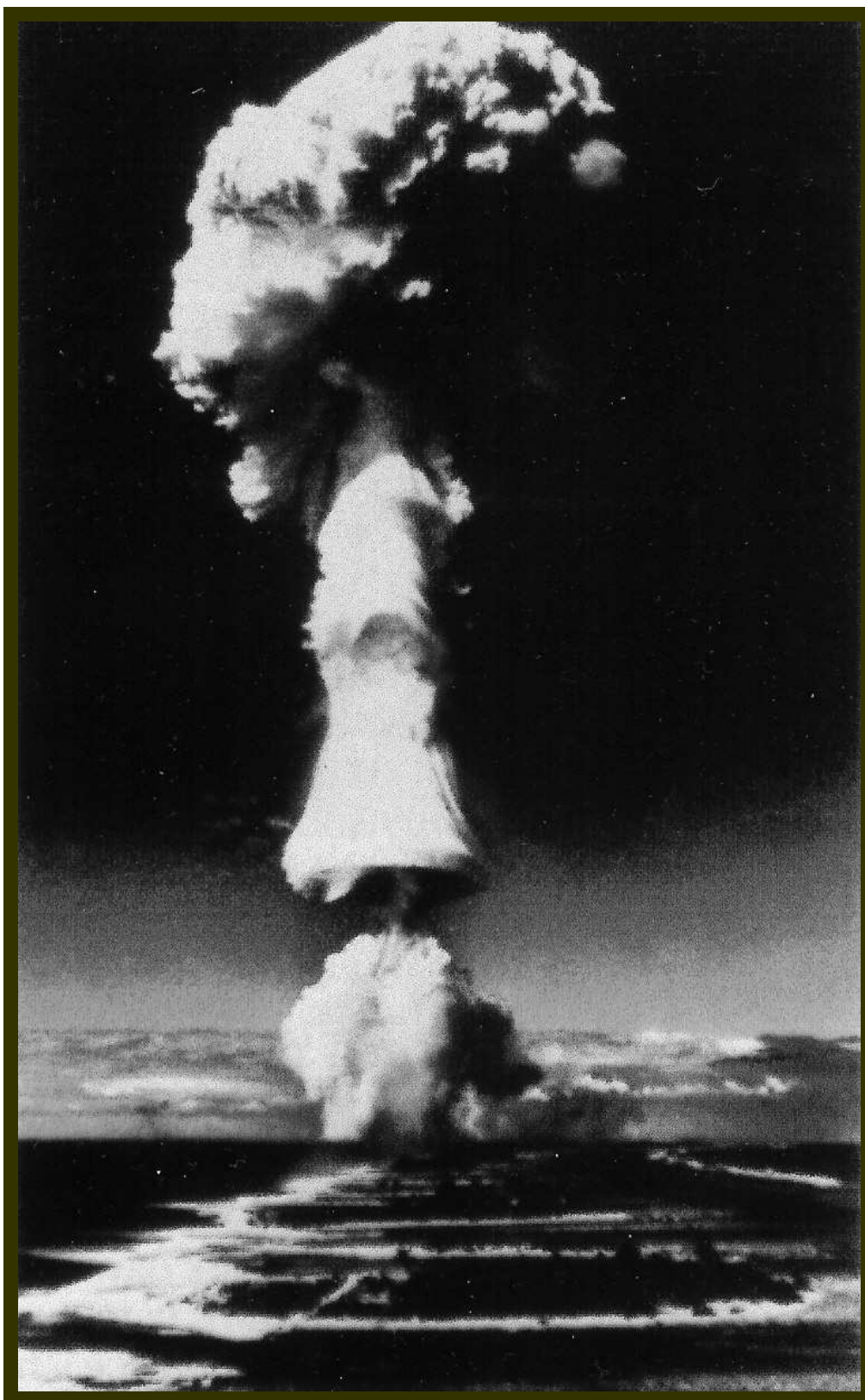
$$92,16 \text{ MeV}/12 = 7,68 \text{ MeV/nukleon}$$

Energia wiązania na jeden nukleon w funkcji A:



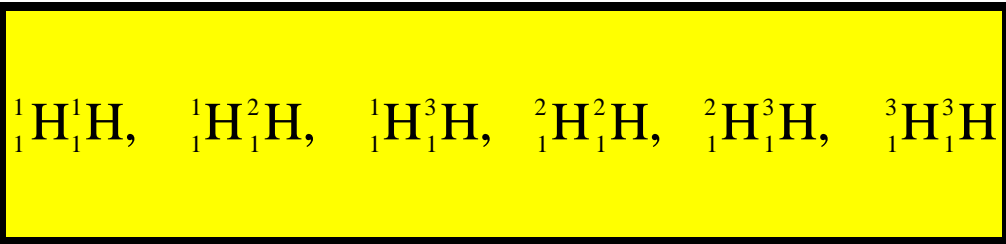
Oddziaływanie nukleon-nukleon:



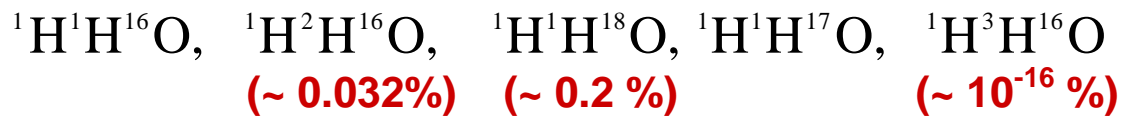


Test termojądrowy na atolu Mururoa

Molekuły izotopowe:



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



Stosunki izotopowe:

Definicja stosunku izotopowego:

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

Przykłady:

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

Należy rozróżnić pojęcie stosunku izotopowego i stężenia izotopowego. Stężenie izotopowe jest definiowane następująco:

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

FRAKCJONOWANIE IZOTOPOWE

W naturze obserwuje się różne względne stężenia izotopów danego pierwiastka w zależności od formy i miejsca jego występowania. Wynikają one z dwóch podstawowych przyczyn:

- (i) różnica w fizycznych i chemicznych własnościach molekuł izotopowych (masa, energia wiązania). Prowadzi to do zróżnicowania (frakcjonowania) izotopowego w reakcjach chemicznych, procesach transportu (dyfuzja) i procesach zmiany fazy (parowanie, skraplanie, zamarzanie)
- (ii) rozpad promieniotwórczy w przypadku izotopów nietrwałych.

Różnice w własnościach fizycznych i chemicznych molekuł izotopowych wynikają z różnicy ich mas. Konsekwencje tego zróżnicowania mas są dwojakie:

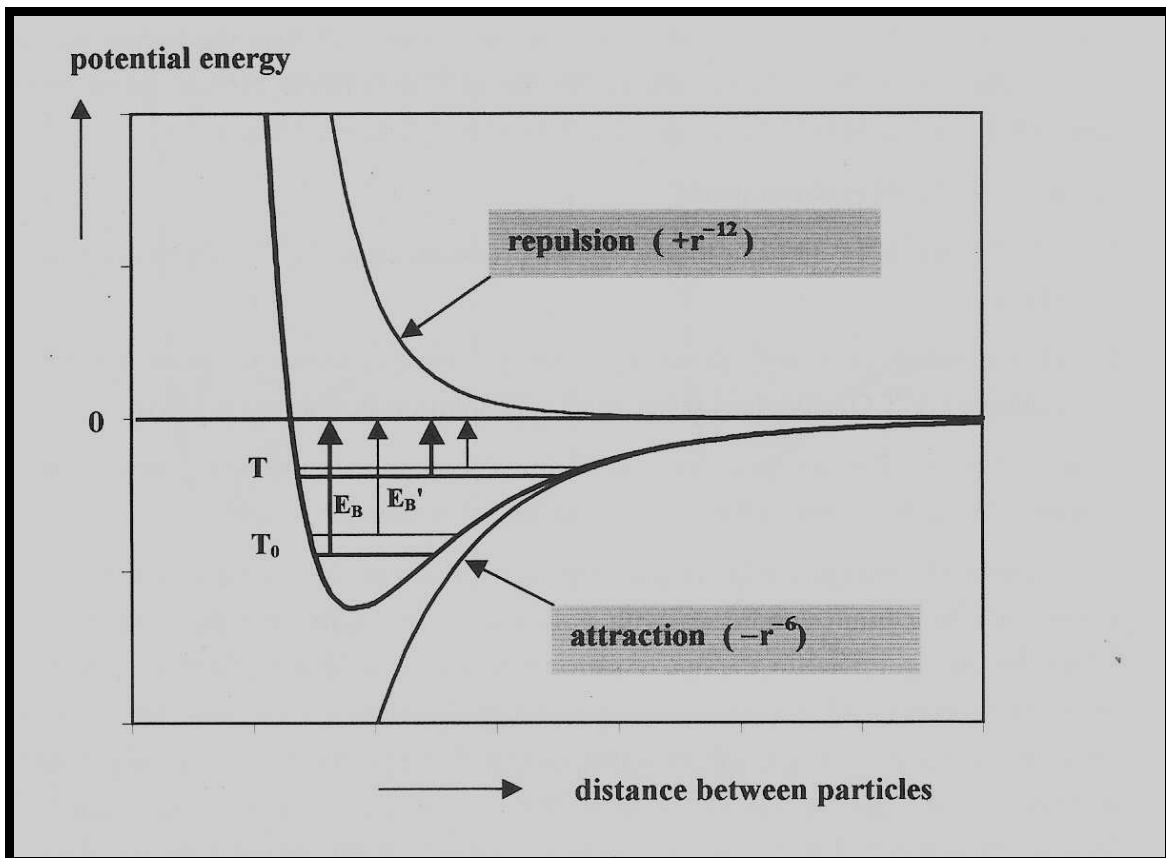
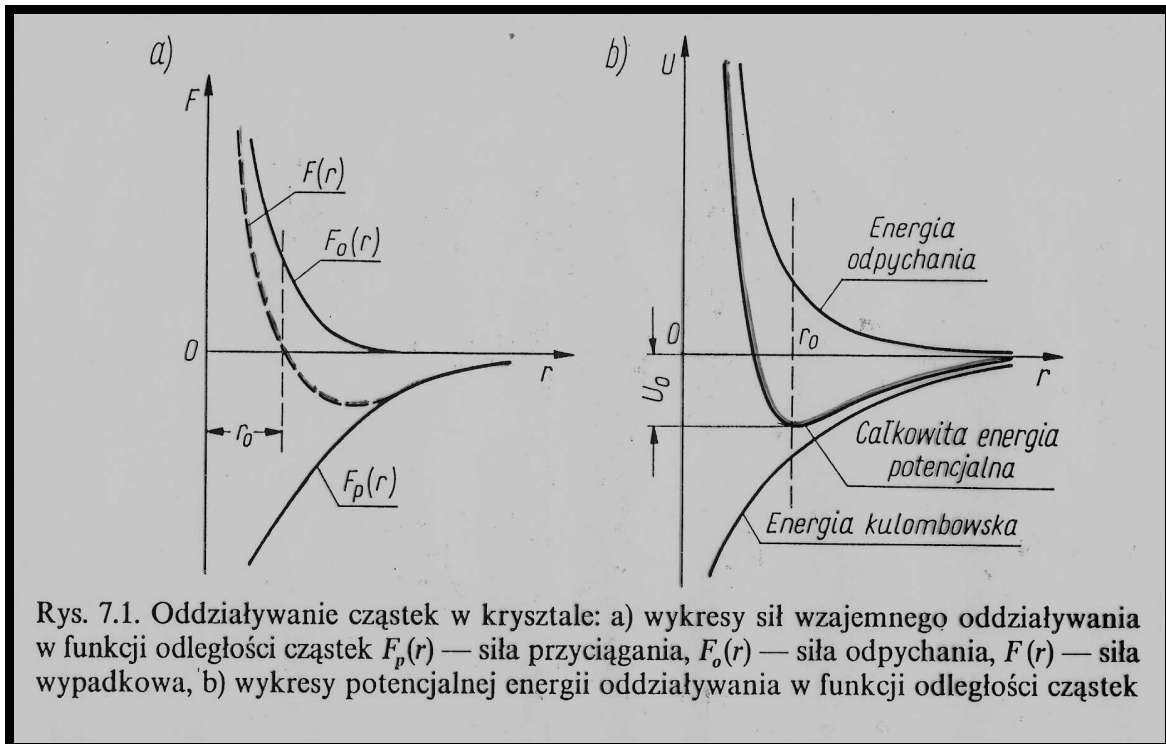
A. Cięższe molekuły izotopowe mają mniejszą mobilność;

$$kT \sim 1/2mV^2$$

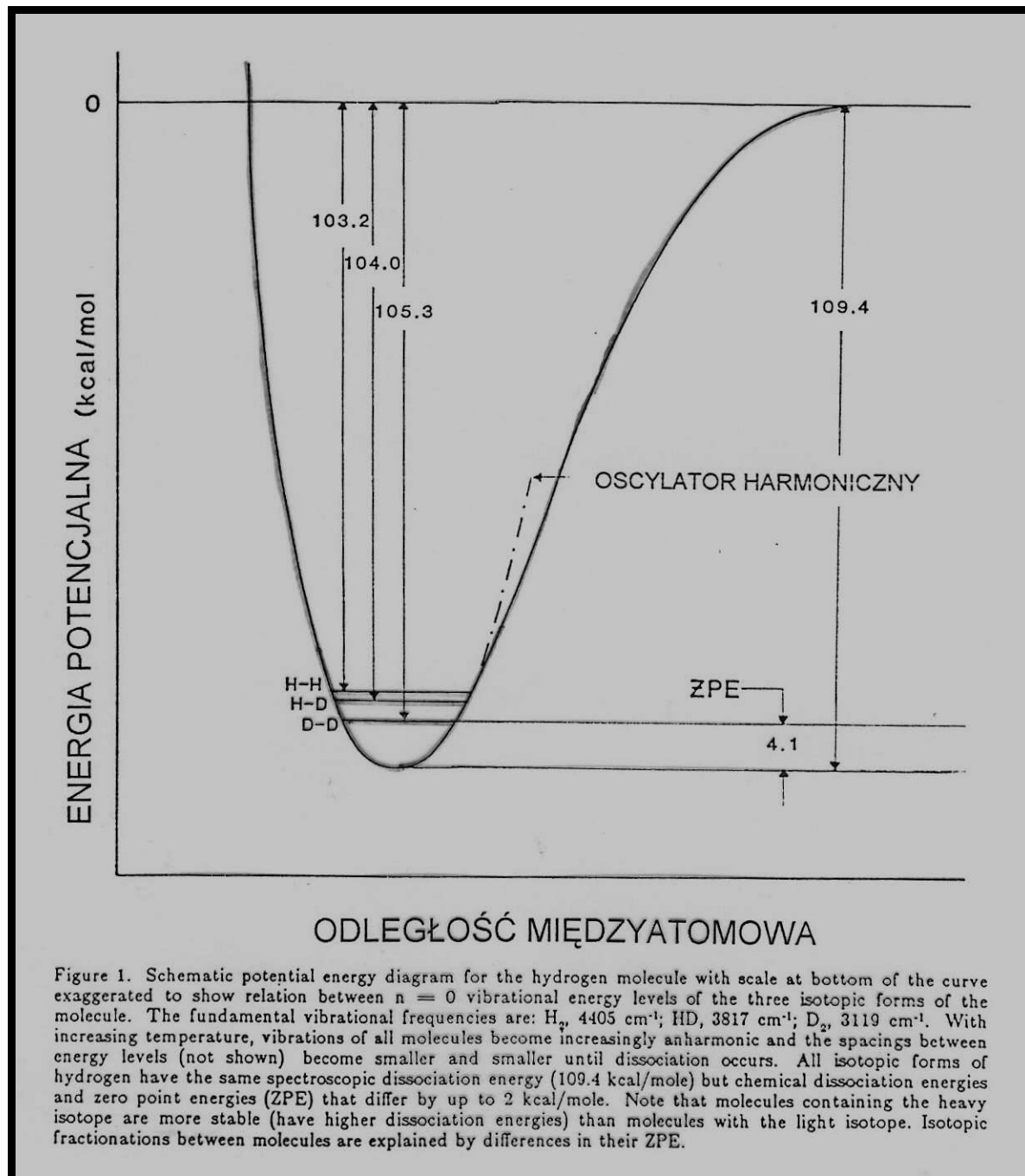
Energia kinetyczna molekuły jest określona przez jej temperaturę: stąd molekuły o większej masie będą z konieczności poruszać się wolniej. Praktyczne konsekwencje:

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

B. Cięższe molekuly izotopowe mają generalnie większe energie wiązania.



PRZYKŁAD: WODÓR CZĄSTECZKOWY



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

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

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

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

Dla stanu podstawowego ($n = 0$) odpowiadającego temperaturze zera absolutnego, energia molekuly 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 o oddziaływania
 μ - masa zredukowana

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

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

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

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

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

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

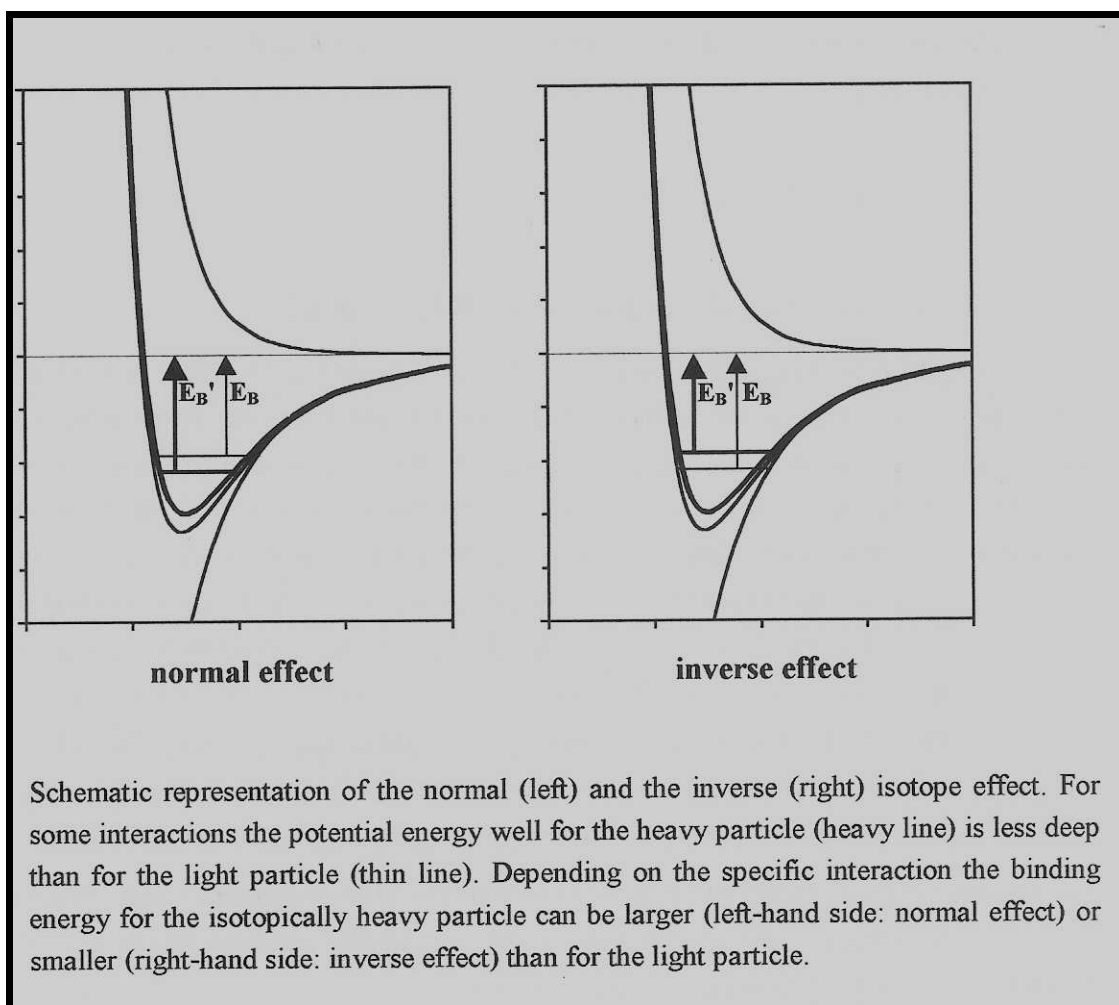
Stąd:

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

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 poli-atomowych, 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.

Przykład: niższa rozpuszczalność w wodzie $^{13}\text{CO}_2$ w stosunku do niż $^{12}\text{CO}_2$.



W wysokich temperaturach różnice między energiami wiązania dla molekuł izotopowych stają się generalnie mniejsze.

Kinetyczny i równowagowy współczynnik frakcjonowania izotopowego

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

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

Przykład: Spalanie (utlenianie) węgla do dwutlenku węgla

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

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

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

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

Symbole $\alpha_{B/A}$ i $\alpha_{A/B}$ są równoważne odpowiednio $\alpha_A(B)$ i $\alpha_B(A)$. Ponieważ ε jest generalnie małą liczbą, z reguły podawane jest ono w promilach (‰).

Z definicji ϵ mamy:

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

Mamy dwa rodzaje frakcjonowania: kinetyczne i równowagowe.

Frakcjonowanie kinetyczne jest stowarzyszone z procesami jednokierunkowymi (nieodwracalnymi). Przykłady:

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

PRZYKŁAD:

Średnia energia kinetyczna molekuł:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \bar{V}^2 = \frac{3}{2} kT$$

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

Rozważmy molekuly izotopowe ditlenku węgla CO_2

$^{12}C^{16}O^{16}O$ ("normalna") = 44 (masa cząsteczkowa)

$^{12}C^{18}O^{16}O$ ("ciężka") = 46 (masa cząsteczkowa)

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

$$\frac{1}{2} m_{44} \overline{V}_{44}^2 = \frac{1}{2} m_{46} V_{46}^2$$

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

Średnia prędkość "normalnych" molekuł CO₂ jest o 2,2% większa od prędkości "ciężkich" molekuł CO₂ (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/√m, gdzie jest masą zredukowaną μ (dla dyfuzji gazu A w gazie B).

Fracjonowanie 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 CO₂ w powietrzu mamy:

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

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

Dla dyfuzji pary wodnej w powietrzu mamy:

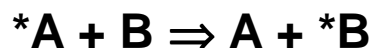
$$^{18}\alpha = \left[\frac{20 + 29 \frac{18 \times 29}{20 \times 29}}{20 \times 29 \frac{18 + 29}{20 \times 29}} \right]^{1/2} = 0,969$$

W wyniku dyfuzji para wodna staje się zubożona w ^{18}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.

Przykład: reakcja wymiany izotopowej:



gdzie " * " oznacza obecność ciężkiego izotopu.

Współczynnik frakcjonowania dla powyższej reakcji wymiany pomiędzy fazami tej samej substancji bądź dwoma reagującymi substancjami jest dany następującą zależnością:

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

Jeżeli posiadamy wystarczającą informację o energiach wiązania w atomach i molekułach, wielkość frakcjonowania może być wyliczona, zarówno dla efektu kinetycznego jak i dla efektu równowagowego.

Procesy frakcjonowania izotopowego w naturze mają rzadko charakter czysto kinetyczny. Przykładem takiego procesu nierównowagowego jest proces parowania który nie jest procesem jednokierunkowym, jednakże nie jest też procesem równowagowym.

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:



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.

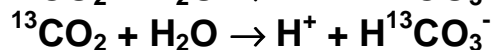
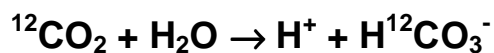
Wielkość frakcjonowania kinetycznego generalnie przekracza wartości frakcjonowania równowagowego. Ponadto, w procesie kinetycznym produkt reakcji może być zubożony w ciężki izotop, podczas gdy w odpowiednim procesie równowagowym będzie wzbogacony w ten izotop.

Przykład:

Reakcja wymiany



Dla pojedynczych reakcji:



szybkości reakcji wynoszą odpowiednio:

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

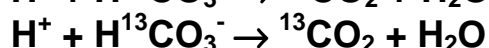
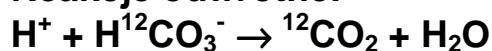
gdzie ^{12}k i ^{13}k są stałymi szybkości reakcji.

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

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

gdzie α_k jest kinetycznym współczynnikiem frakcjonowania.

Reakcje odwrotne:



i odpowiednie szybkości reakcji:

$${}^{12}r' = {}^{12}k'[H^{12}CO_3^-] \quad {}^{13}r' = {}^{13}k'[H^{13}CO_3^-]$$

Formujący się dwutlenek węgla będzie miał skład izotopowy:

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

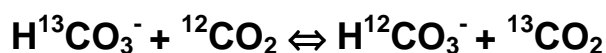
W warunkach równowagi izotopowej:

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

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 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.

Z równania (**) wynika że podczas gdy α_k dla danej zmiany fazy może być mniejsze od jedności, α_e dla procesu równowagowego może być większe od jedności. Przykładowo, zawartość ${}^{13}C$ w CO_2 usuwanym szybko z roztworu wodnego jest mniejsza od zawartości ${}^{13}C$ w CO_2 rozpuszczonym w wodzie (${}^{12}C$ porusza się szybciej, $\alpha_k < 1$); w warunkach równowagi gazowy CO_2 zawiera więcej ${}^{13}C$ niż faza rozpuszczona ($\alpha_e > 1$, odwrotny efekt izotopowy).

TEORETYCZNE PODSTAWY FRAKCJONOWANIA RÓWNOWAGOWEGO

Podstawowe równanie mechaniki statystycznej (rozkład Boltzmana) 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 Boltzmana 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:

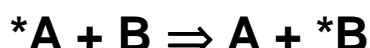
$$\sum_{r=0}^{\infty} p_r = 1$$

stąd

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

Funkcja rozkładu 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 H₂O 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 rozkładu:

$$\alpha_A(B) = K = \frac{q_A^* q_B}{q_A q_B^*} = \frac{q_B^* / q_B}{q_A^* / q_A} \quad (1)$$

Stąd, do wyliczenia współczynnika frakcjonowania potrzebna jest znajomość funkcji rozkładu.

Energia ruchu molekuł gromadzona jest w różnych formach ruchu: ruch postępowy, obroty i drgania. Całkowita funkcja rozkładu systemu składającego się z jednego rodzaju molekuł dana jest następującym wyrażeniem:

$$q_{tot} = q_{trans} q_{rot} q_{vibr}$$

Większość naturalnych systemów jest zbyt skomplikowana aby w precyzyjny sposób wyliczyć funkcje rozkładu. 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 rozkładu

Ruchowi postępowemu molekuł odpowiada następująca funkcja rozkładu:

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

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 rozkładu:

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

gdzie ν jest częstością wibracji dwóch atomów molekuly względem siebie. Ta częstość jest znana 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:

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

W normalnych temperaturach ($T \ll h\nu/k$) funkcja wykładnicza w mianowniku może być pominięta. Stąd:

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

lub

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

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

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

gdzie m i m^* odnosi się do izotopów wymienianych w procesie wymiany izotopowej.

Temperaturowa zależność współczynnika frakcjonowania - termometry izotopowe

Generalna przybliżona zależność współczynnika frakcjonowania od temperatury może być uzyskana z równań (1) i (2):

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

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

Logarytm naturalny współczynnika frakcjonowania może być rozwinięty w szereg w postaci:

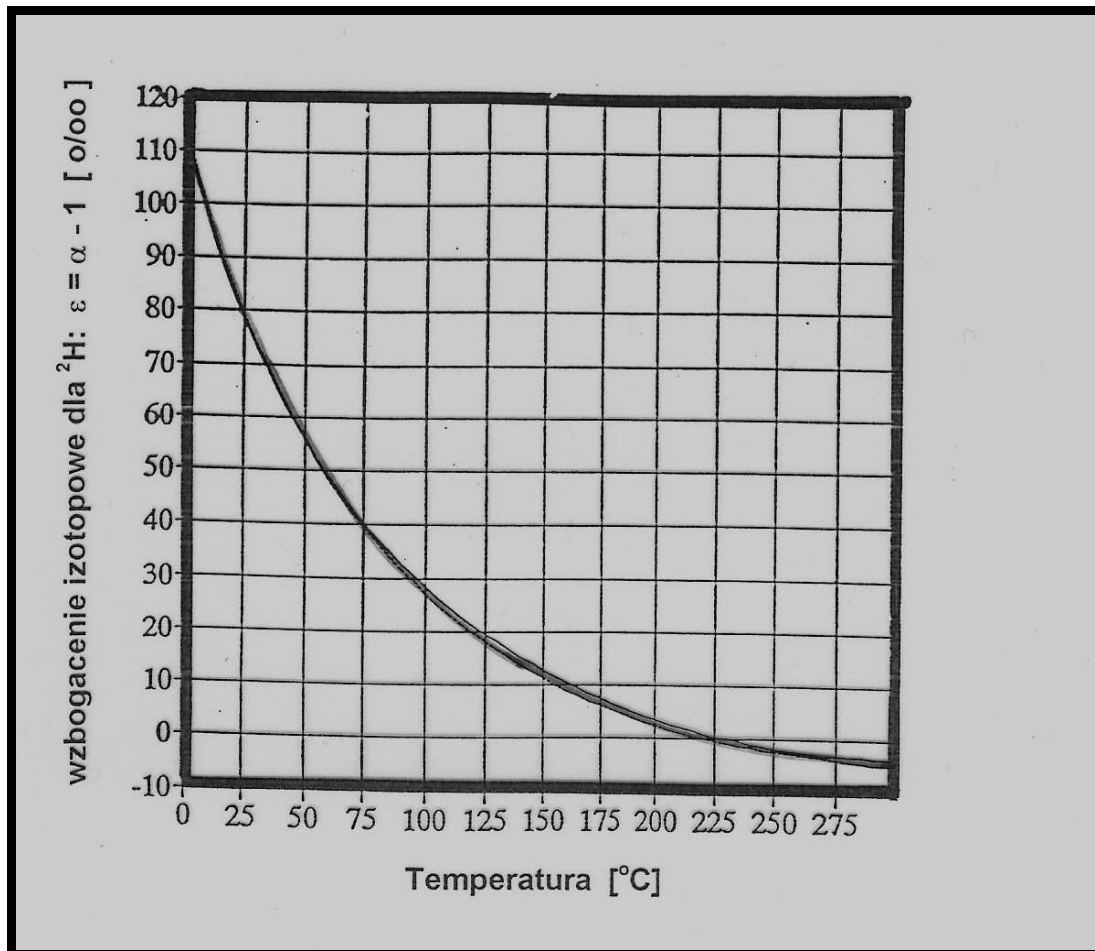
$$\ln \alpha = C_1 + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2}$$

Często jest używane przybliżenie:

$$\varepsilon \approx \ln(1 + \varepsilon) = C_1 + \frac{C_2}{T}$$

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.

PRZYKŁAD

Równowaga izotopowa w systemie $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

$$\ln\alpha = 2780/T^2 - 0,00289$$

