

# f- prvky

Periodická tabulka chemických prvků

| <u>1</u>  | <u>2</u>         | <u>3</u>  | <u>4</u>  | <u>5</u>  | <u>6</u>  | <u>7</u>  | <u>8</u>  | <u>9</u>  | <u>10</u> | <u>11</u> | <u>12</u> | <u>13</u>  | <u>14</u> | <u>15</u>  | <u>16</u> | <u>17</u>  | <u>18</u>  |
|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|
| <u>H</u>  | <i>(přehled)</i> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |            |           |            |           |            | <u>He</u>  |
| <u>Li</u> | <u>Be</u>        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | <u>B</u>   | <u>C</u>  | <u>N</u>   | <u>O</u>  | <u>F</u>   | <u>Ne</u>  |
| <u>Na</u> | <u>Mg</u>        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | <u>Al</u>  | <u>Si</u> | <u>P</u>   | <u>S</u>  | <u>Cl</u>  | <u>Ar</u>  |
| <u>K</u>  | <u>Ca</u>        | <u>Sc</u> | <u>Ti</u> | <u>V</u>  | <u>Cr</u> | <u>Mn</u> | <u>Fe</u> | <u>Co</u> | <u>Ni</u> | <u>Cu</u> | <u>Zn</u> | <u>Ga</u>  | <u>Ge</u> | <u>As</u>  | <u>Se</u> | <u>Br</u>  | <u>Kr</u>  |
| <u>Rb</u> | <u>Sr</u>        | <u>Y</u>  | <u>Zr</u> | <u>Nb</u> | <u>Mo</u> | <u>Tc</u> | <u>Ru</u> | <u>Rh</u> | <u>Pd</u> | <u>Ag</u> | <u>Cd</u> | <u>In</u>  | <u>Sn</u> | <u>Sb</u>  | <u>Te</u> | <u>I</u>   | <u>Xe</u>  |
| <u>Cs</u> | <u>Ba</u>        | *         | <u>Hf</u> | <u>Ta</u> | <u>W</u>  | <u>Re</u> | <u>Os</u> | <u>Ir</u> | <u>Pt</u> | <u>Au</u> | <u>Hg</u> | <u>Tl</u>  | <u>Pb</u> | <u>Bi</u>  | <u>Po</u> | <u>At</u>  | <u>Rn</u>  |
| <u>Fr</u> | <u>Ra</u>        | **        | <u>Rf</u> | <u>Db</u> | <u>Sg</u> | <u>Bh</u> | <u>Hs</u> | <u>Mt</u> | <u>Ds</u> | <u>Rg</u> | <u>Cn</u> | <u>Uut</u> | <u>Fl</u> | <u>Uup</u> | <u>Lv</u> | <u>Uus</u> | <u>Uuo</u> |

\*Lanthanoidy La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

\*\*Aktinoidy Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

# Lanthanoidy

| Atomové číslo | Název prvku       | Chemická značka |
|---------------|-------------------|-----------------|
| 57            | <u>Lanthan</u>    | La              |
| 58            | <u>Cer</u>        | Ce              |
| 59            | <u>Praseodym</u>  | Pr              |
| 60            | <u>Neodym</u>     | Nd              |
| 61            | Promethium        | Pm              |
| 62            | <u>Samarium</u>   | Sm              |
| 63            | <u>Europium</u>   | Eu              |
| 64            | <u>Gadolinium</u> | Gd              |
| 65            | <u>Terbium</u>    | Tb              |
| 66            | <u>Dysprosium</u> | Dy              |
| 67            | <u>Holmium</u>    | Ho              |
| 68            | <u>Erbium</u>     | Er              |
| 69            | <u>Thulium</u>    | Tm              |
| 70            | <u>Ytterbium</u>  | Yb              |
| 71            | <u>Lutecium</u>   | Lu              |

Pozn. Pm je pouze radioaktivní a v přírodě se nevyskytuje

## Lanthanoidová kontrakce

- Jako **lanthanoidovou kontrakci** označujeme jev, kdy se s postupným zvyšováním atomového čísla prvku zmenšuje poloměr následujících atomů. Ve skupině lanthanoidů je tento trend zvláště markantní, pro první ze skupiny – **lanthan se uvádí atomový poloměr 1,061 Å a poslední lutecium pouze 0,848 Å.**
- V normálních řadách prvků naopak průměr atomu se zvyšujícím se atomovým číslem roste. V případě lanthanoidů se postupné zmenšování atomového poloměru vysvětluje tím, že elektrony doplňované postupně do orbitalu  $4f$  vykazují nízké stínění kladného náboje atomového jádra, a tak s přibývajícím atomovým číslem a tím i počtem protonů v jádře roste efektivní náboj jádra působící přitažlivou silou na elektrony.
- **Důsledky:** velmi podobné chemické vlastnosti, omezené možnosti separace, funguje kapalinová extrakce a ionexy. Využívá se minimálních rozdílů v hodnotách konstant stability komplexů.

## Výskyt lanthanoidů

**Monazity** - minerály na bázi fosforečnanů patří  $(\text{Ce, La, Th, Nd, Y})\text{PO}_4$ ,

**Bastnäzity** – směsné fluorouhličitaný  $(\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3\text{F}$

## Použití lanthanoidů

- **Metalurgie** - jejich vysoká afinita ke kyslíku se uplatní při odkysličování roztavených kovů a malé přídavky lanthanoidů do různých slitin mají vliv na výsledné mechanické vlastnosti produktu. Například oceli nebo litina pak vykazují vyšší tvárnost a kujnost a mají vyšší mechanickou odolnost proti nárazu.
- **Sklářský průmysl**. Přídavky malých množství různých lanthanoidů mění index lomu vyrobeného skla, působí odbarvování a čerění skloviny, upravují absorpční vlastnosti skla pro světlo různých vlnových délek a podobně.
- Při výrobě barevných **televizních obrazovek** jsou především sloučeniny europia, terbia a yttria jako luminofor.
- **Vysoký účinný průřez pro zachyt neutronů** a slouží proto jako součást slitin pro výrobu moderátorových tyčí pro regulaci provozu jaderných reaktorů.
- Nd a Sm silné permanentní magnety jsou vyráběny se slitin a sloučenin
- Velmi významný je podíl různých lanthanoidů v materiálech pro **výrobu laserů**.
- **Katalyzátory** na bázi lanthanoidů se používají i v petrochemii při krakování ropy a dalších výrobcích organické syntetické chemie.

# Aktinoidy, uran

| <u>Atomové číslo</u> | <u>Název prvku</u>  | <u>Chemická značka</u> |
|----------------------|---------------------|------------------------|
| 89                   | <u>Aktinium</u>     | Ac                     |
| 90                   | <u>Thorium</u>      | Th                     |
| 91                   | <u>Protaktinium</u> | Pa                     |
| 92                   | <u>Uran</u>         | U                      |
| 93                   | <u>Neptunium</u>    | Np                     |
| 94                   | <u>Plutonium</u>    | Pu                     |
| 95                   | <u>Americium</u>    | Am                     |
| 96                   | <u>Curium</u>       | Cm                     |
| 97                   | <u>Berkelium</u>    | Bk                     |
| 98                   | <u>Kalifornium</u>  | Cf                     |
| 99                   | <u>Einsteinium</u>  | Es                     |
| 100                  | <u>Fermium</u>      | Fm                     |
| 101                  | <u>Mendelevium</u>  | Md                     |
| 102                  | <u>Nobelium</u>     | No                     |
| 103                  | <u>Lawrencium</u>   | Lr                     |

## Obecné chemické a fyzikální vlastnosti

- nestálé
- mnoho izotopů
- radioaktivní s poločasem rozpadu mnohem nižším než má uran
- obsahují valenční elektrony v orbitalu 5f (s výjimkou aktinia a thoria)
- prvky za uranem se nazývají transurany a musí být vyráběny v urychlovačích nebo v **jaderných reaktorech**

### Využití

v případě uranu a plutonia jako jaderné palivo a jaderné zbraně.

# Thorium a uran

$^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{244}\text{Pu}(?)$  – dlouhé poločasy přeměny

| Thorium (1 izotop)  | Uran (3 izotopy)   |
|---|--|
| Hojný výskyt, ale rozptýlené  |  |
| <ul style="list-style-type: none"><li>▪ <b>Monazitové písky</b><br/>(fosforečnany kovů vzácných zemin a Th)</li></ul>   | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ <b>Karnotit</b> <math>\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></li><li>▪ <b>Uraninit (smolinec)</b> <math>\text{U}_3\text{O}_8</math></li></ul> |
| <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Nukleární nestabilita (<math>\alpha</math>-zářiče, samovolné štěpení)</li><li>▪ V rozptýleném stavu pyroforické</li><li>▪ <b>Oxidační stavy:</b><br/>    <b>Th - IV,</b><br/>    <b>U - III, IV, V</b> (v <math>\text{UO}_2^+</math>, <b>VI</b> v <math>\text{UO}_2^{2+}</math> - <b>solí jsou žluté</b>)</li><li>▪ Reagují s většinou nekovů</li><li>▪ Relativně odolné vůči působení alkálií</li><li>▪ Rozpustné v konc. <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{HNO}_3</math></li></ul> |  |

## Sloučeniny thoria

**ThO<sub>2</sub>** t.t. 3390 °C – nejvýše tající oxid – žáruvzdorné materiály)

**Halogenidy: ThX<sub>4</sub>** (všechny)

**Soli thoričité** (např. síran, dusičnan)

## Sloučeniny uranu

**Oxidy:** UO<sub>2</sub> UO<sub>3</sub> U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nestechiometrický

**Směsné oxidy:** M'U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> M<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> a další

**Halogenidy:** UX<sub>3</sub> až po UX<sub>5</sub> (všechny) ; UF<sub>6</sub> a UCl<sub>6</sub>

**Kyselina uranová a uranany, příp. isopolyanionty**

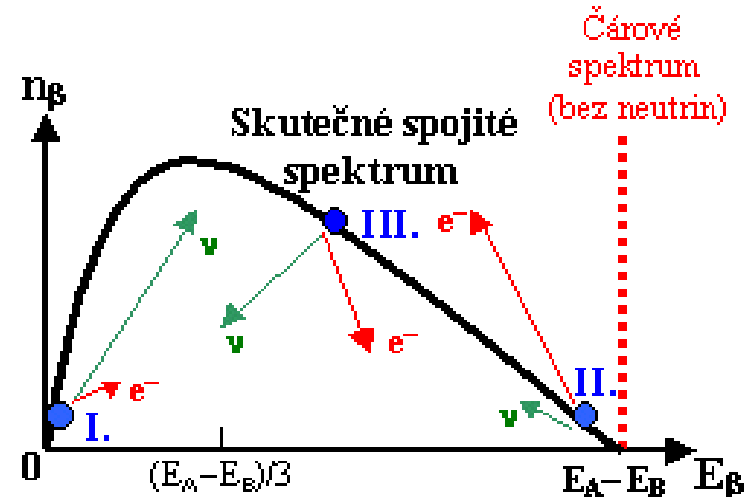
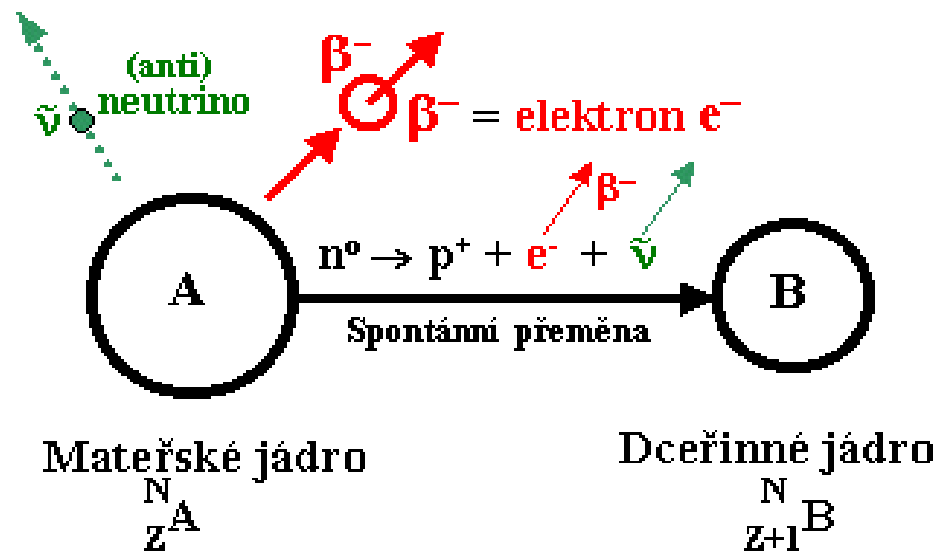
**Soli uranylu UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>**



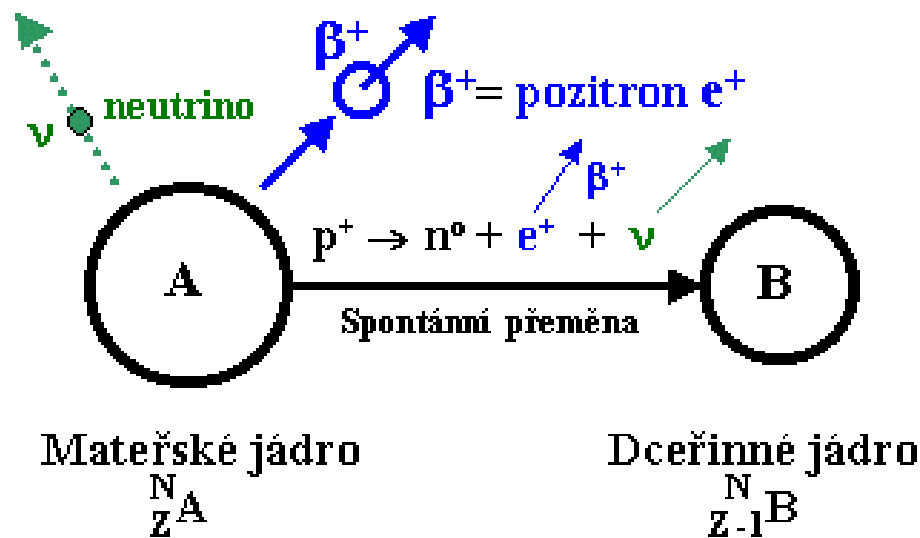
# Typy radioaktivních přeměn

| Elementární částice při radioaktivní přeměně | Symbol částice         | Typ radioaktivního rozpadu                                 |
|--|------------------------|--|
| jádro ${}^4_2\text{He}$ (helion)             | $\alpha$               | $\alpha$ - proces  |
| elektron<br>pozitron (kladný elektron)       | $\beta^-$<br>$\beta^+$ | $\beta$ - proces<br>(negatronová nebo pozitronová přeměna) |
| foton  | $\gamma$               | $\gamma$ - proces  |
| neutron                                      | n                      | samovolné štěpení  |

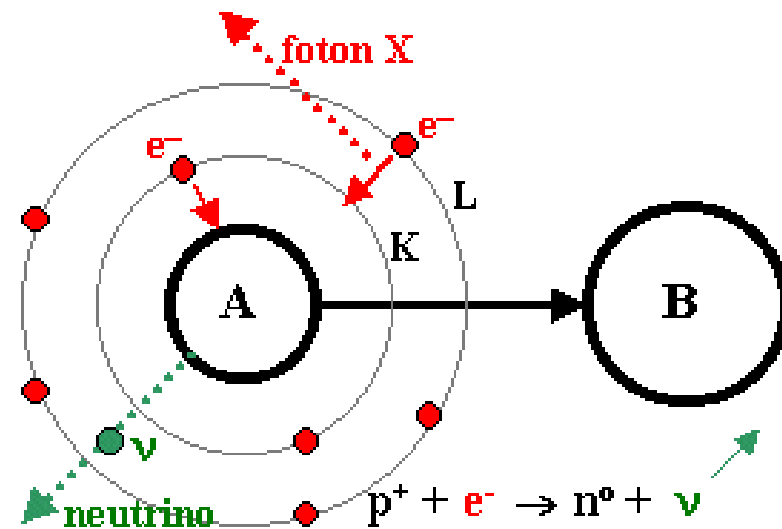
# Radioaktivita $\beta^-$



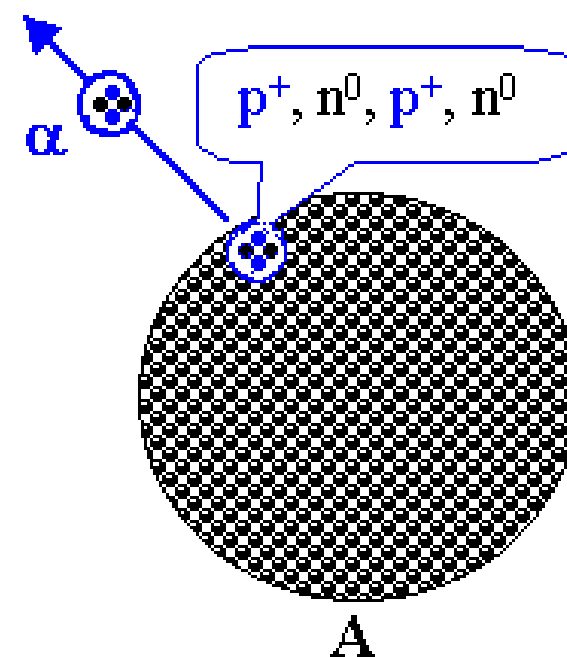
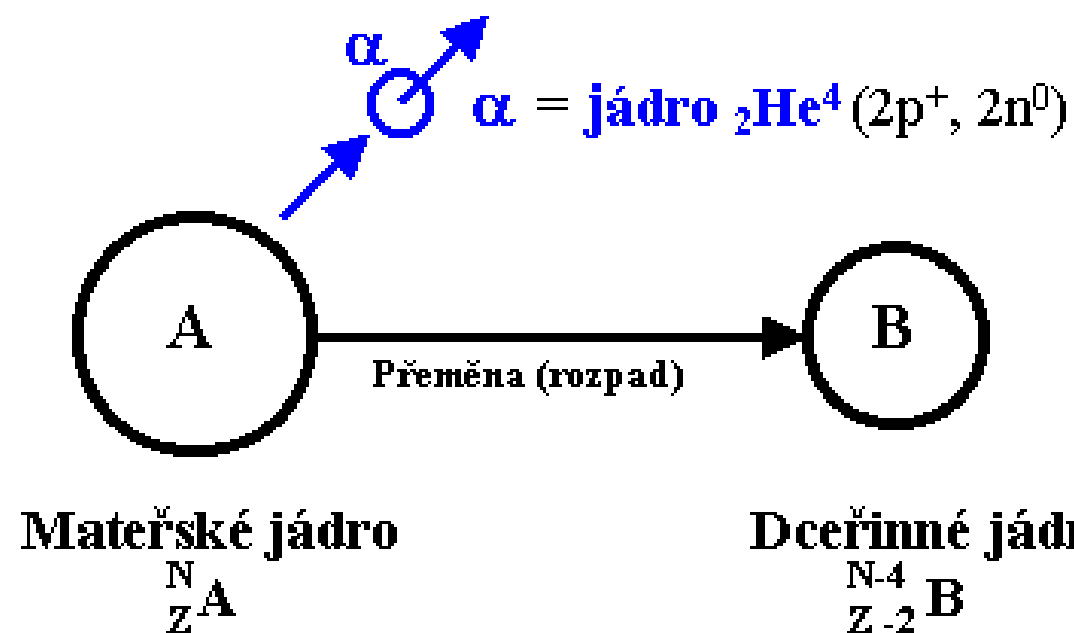
# Radioaktivita $\beta^+$



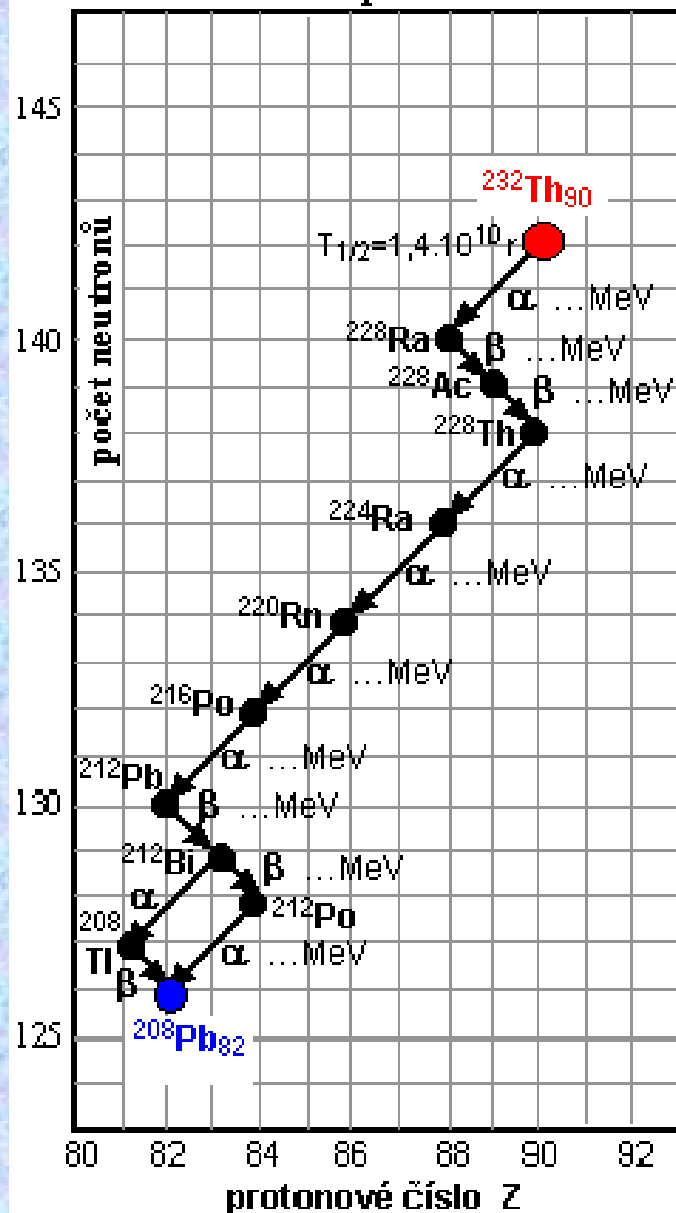
# Elektronový záchyt



## Radioaktivita $\alpha$

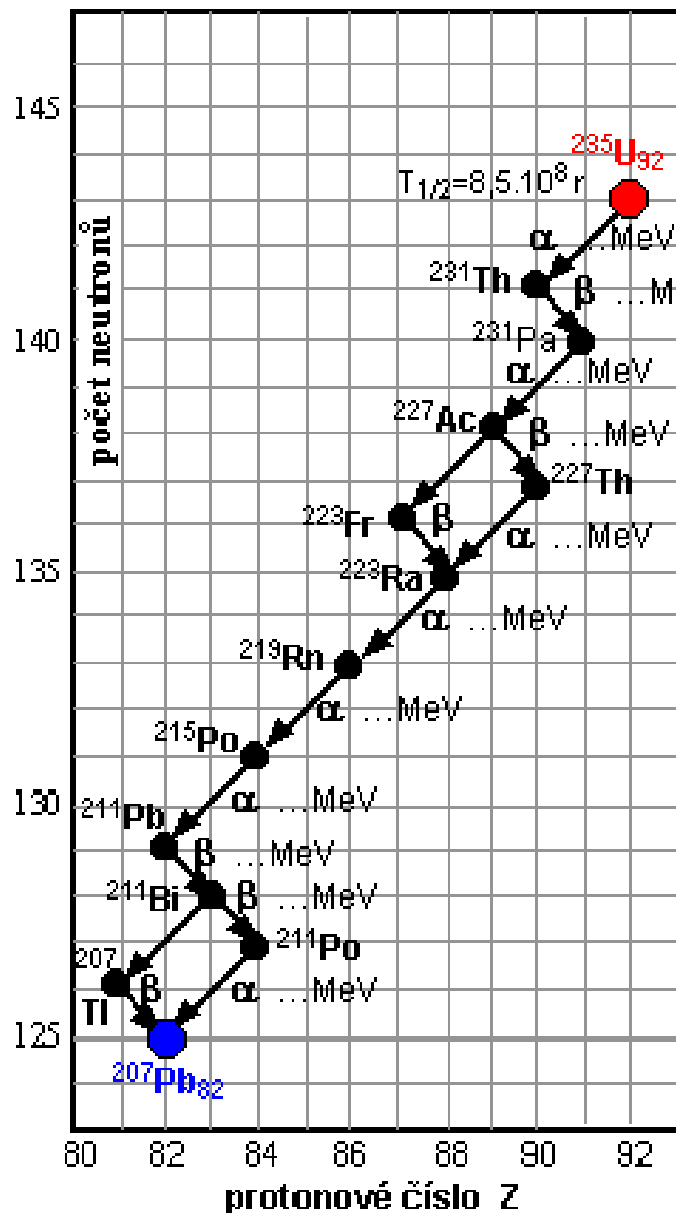


### Thoriová rozpadová řada



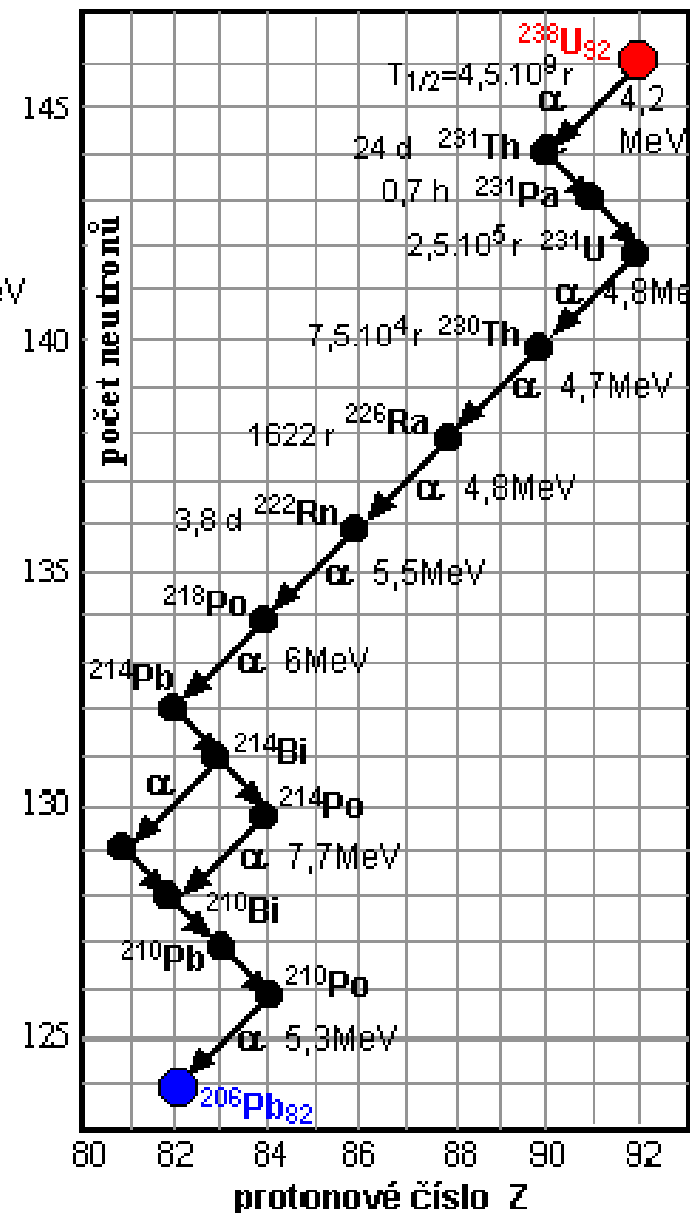
n+0

### Uranová řada <sup>235</sup>U



n+3

### Uranová řada <sup>238</sup>U

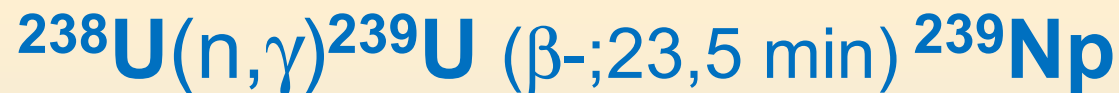


n+2

existuje i umělá **řada neptuniová** (začíná <sup>237</sup>Np, končí <sup>209</sup>Bi, neobsahuje izotop radonu)

n+1

## Výroba lehčích transuranů ( $Z \leq 100$ )



⇒ při provozu jaderného reaktoru se v proto v palivu, které je převážně tvořeno  $^{238}\text{U}$ , hromadí sekundární štěpný materiál



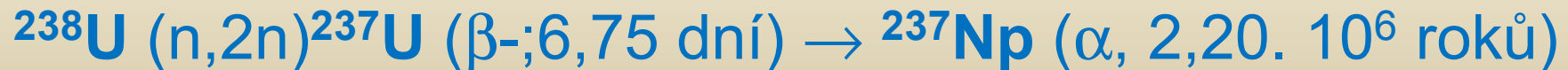
Z tohoto nuklidu mohou při delším ozařování vznikat záchytem neutronu i další radionuklidy



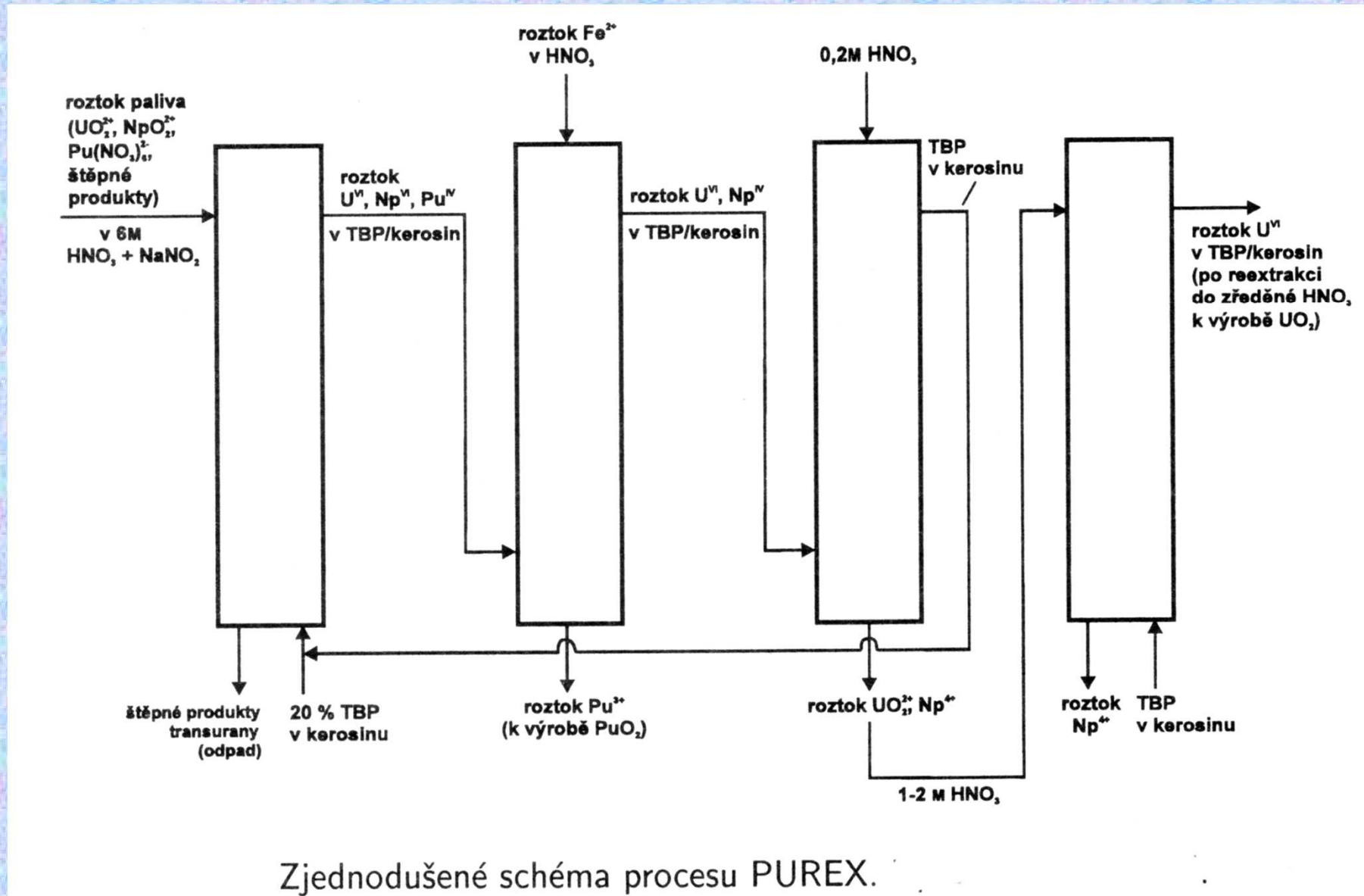
V jaderném palivu termického reaktoru, který pracuje na principu štěpení  $^{235}\text{U}$ , se hromadí  $^{237}\text{Np}$  (počáteční nuklid neptuniové řady)



Z matričního  $^{238}\text{U}$  vzniká rovněž  $^{237}\text{Np}$



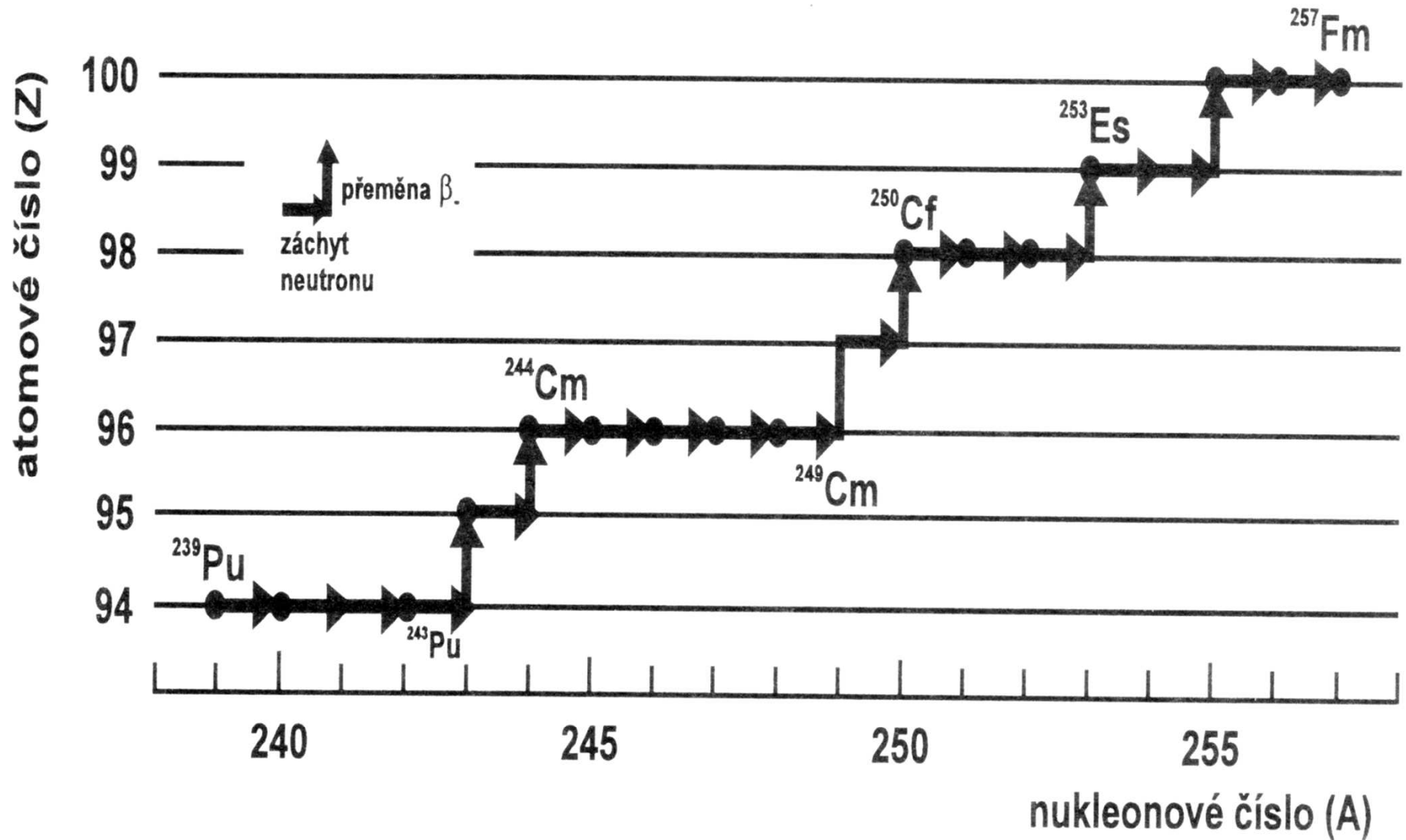
# Získávání neptunia a plutonia z ozářeného paliva (Proces PUREX)



Zjednodušené schéma procesu PUREX.

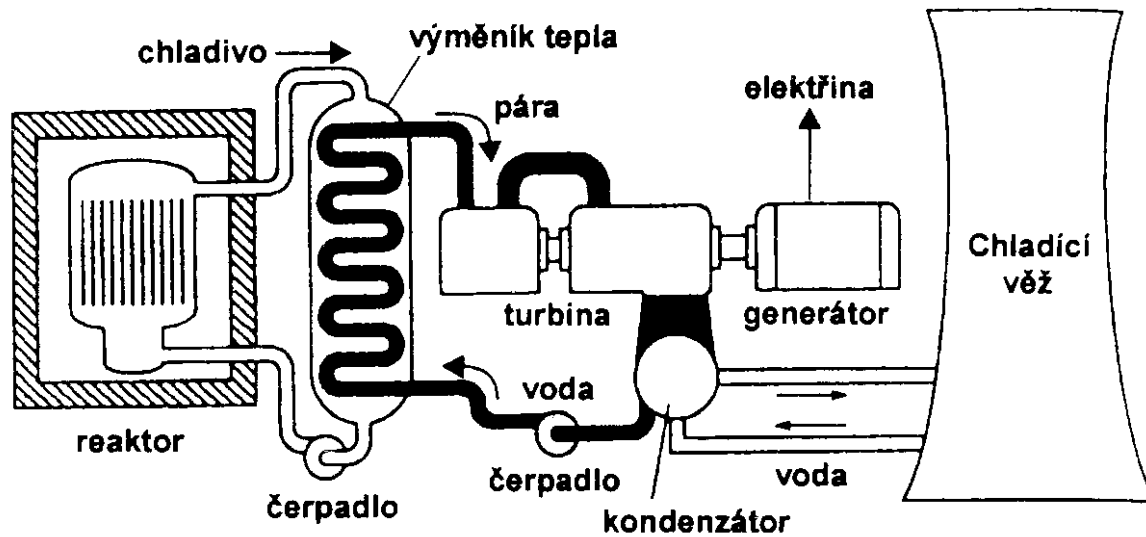
- využívá se rozdílů v redoxním chování U, Np a Pu
- extrakce se provádí TBP (tri n-butylfosfát) v kerosinu
- nutno dbát na to, aby se nenahromadilo někde kritické množství Pu (pro nasycený vodný roztok je to cca 500 g Pu)

# Výroba těžších transuranů



Vznik transuranových prvků postupnými záchyty neutronů a přeměnami

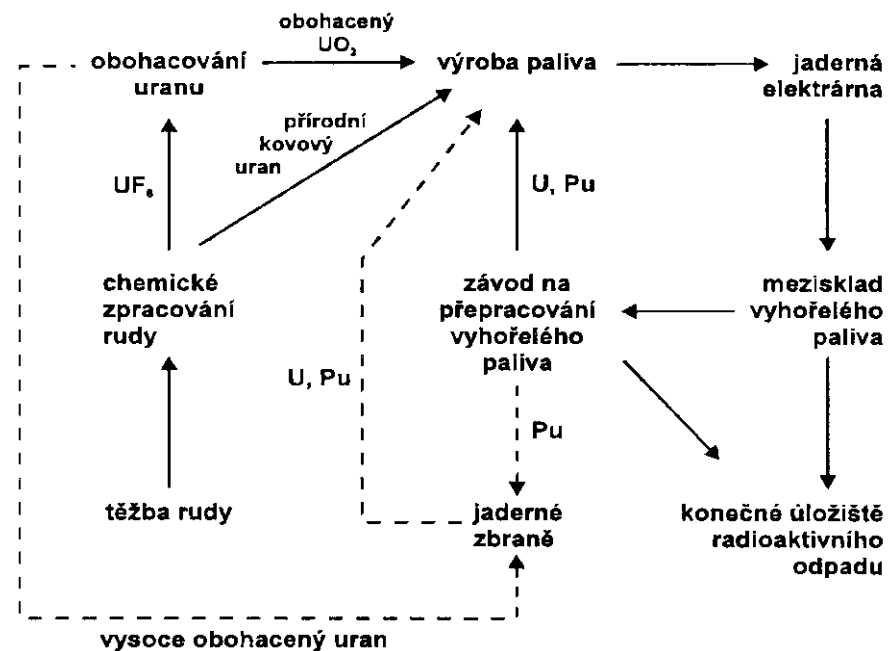




**Schema dvouokruhové jaderné elektrárny**

Schéma dvouokruhové jaderné elektrárny.

## Palivový cyklus

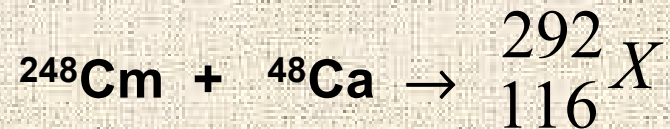


Palivový cyklus. (Čárkovane je zakresleno využití vojenského štěpného materiálu pro výrobu paliva.)

## Supertěžké prvky

jejich existence byla předpovězena na základě výpočtů z kapkového modelu jádra **N=184 , Z=114**

- extrapolací bylo zjištěno, že další zaplněná neutronová a protonová slupka (dvojitě magické jádro)
- vypočtený poločas přeměny jádra ....~10<sup>9</sup> roků
- ostrůvek stability – **supertěžké prvky (Z = 114, Z = 126)**
- očekávalo se, že i okolní jádra budou vykazovat relativně vysokou stabilitu cca 50 let existuje snaha nalézt tyto prvky v přírodě nebo je připravit jadernými reakcemi



- bylo zjištěno, že poločasy přeměny izotopů 107. – 112. prvku se s rostoucím počtem protonů nezvětšují (~ ms)
- **Nejdelší s poločasem přeměny T=19,5 s**
- příprava skutečně dlouhodobých izotopů supertěžkých prvků bude možná za použití nových urychlovačů (ve výstavbě) a nových na neutrony bohatých projektilů