

# 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>	(přehled)																<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 fluorouhličitany  $(\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3\text{F}$

## 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

## 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)

# Thorium a uran

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

## přeměny

Thorium (1 izotop)	Uran (3 izotopy)
Hojný výskyt, ale rozptýlené	
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ <b>Monazitové písky</b> (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>     <b>Th - IV,</b>     <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<sup>I</sup>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>

**Soli uranylu**

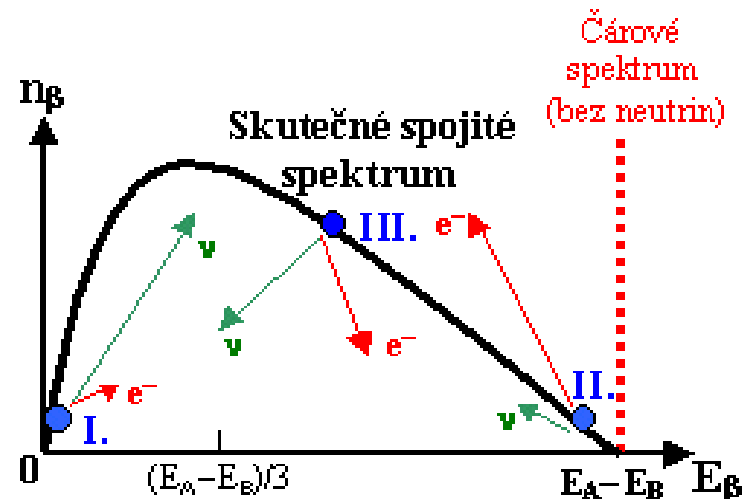
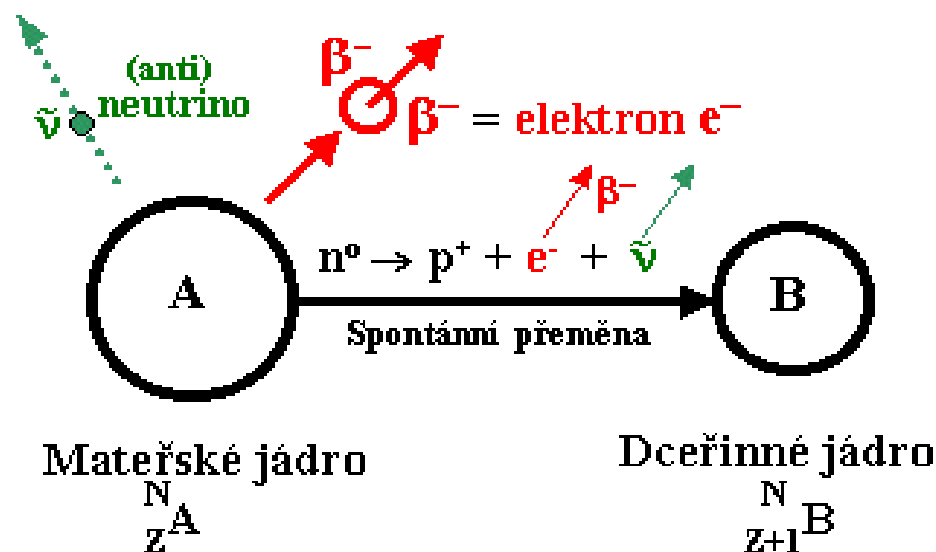
**Kyselina uranová a uranany, příp. isopolyanionty**

# Typy radioaktivních přeměn

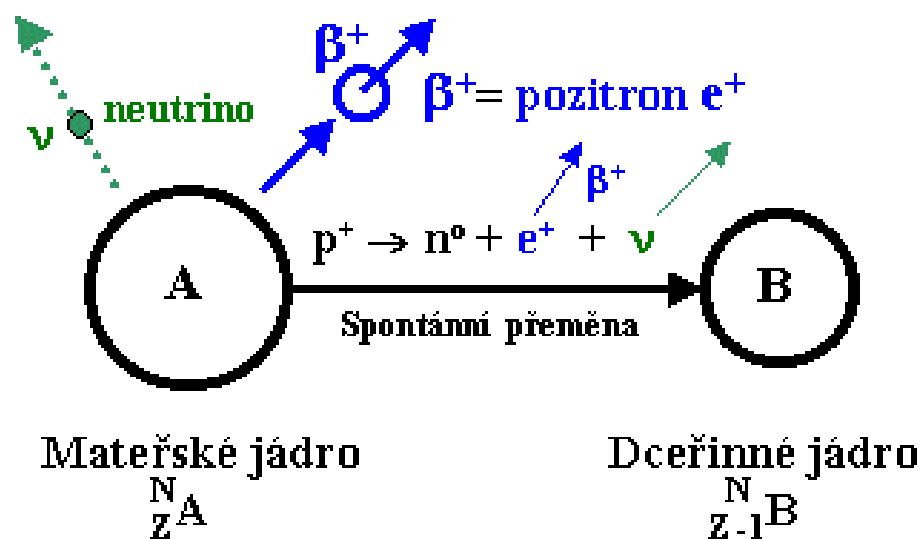
Elementární částice při radioaktivní přeměně	Symbol částice	Typ radioaktivního rozpadu
jádro ${}^4_2\text{He}$ (helion)	$\alpha$	$\alpha$ - proces
elektron pozitron (kladný elektron)	$\beta^-$ $\beta^+$	$\beta$ - proces (negatronová nebo pozitronová přeměna)
foton	$\gamma$	$\gamma$ - proces
neutron	n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



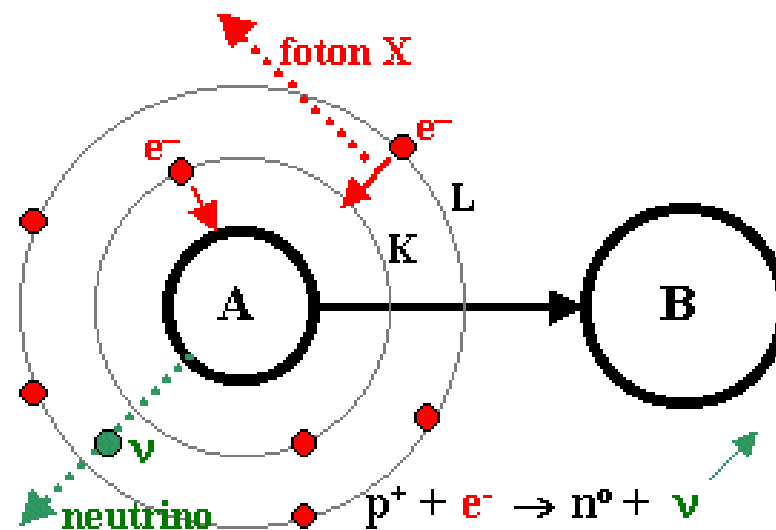
## Radioaktivita $\beta^-$



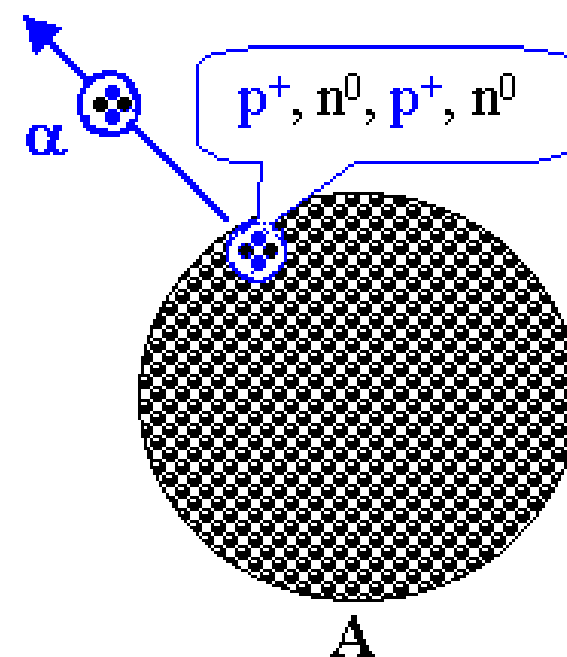
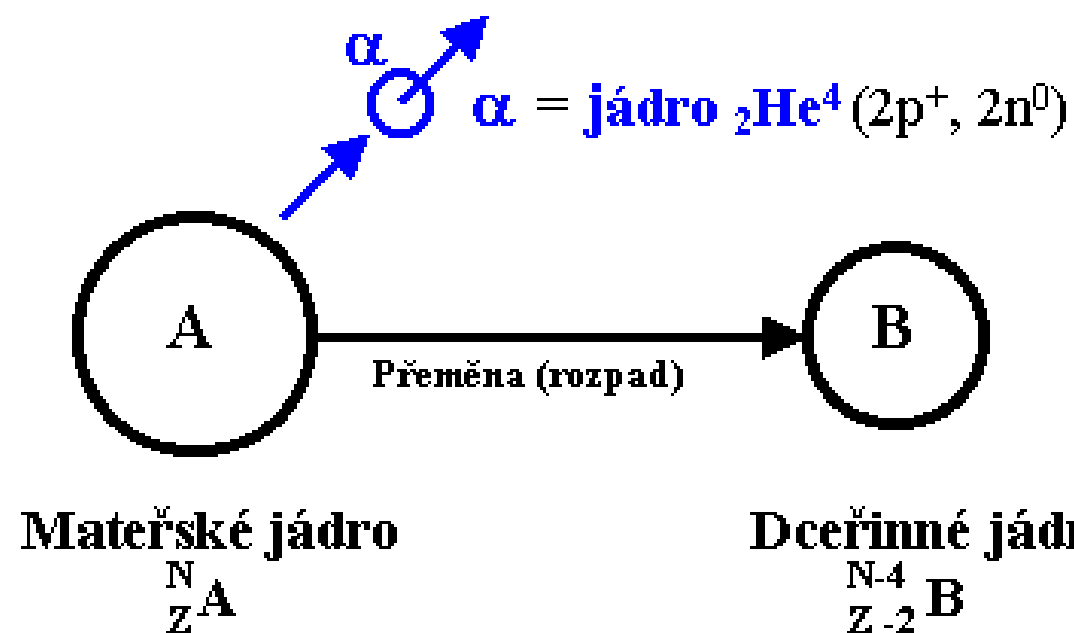
## Radioaktivita $\beta^+$



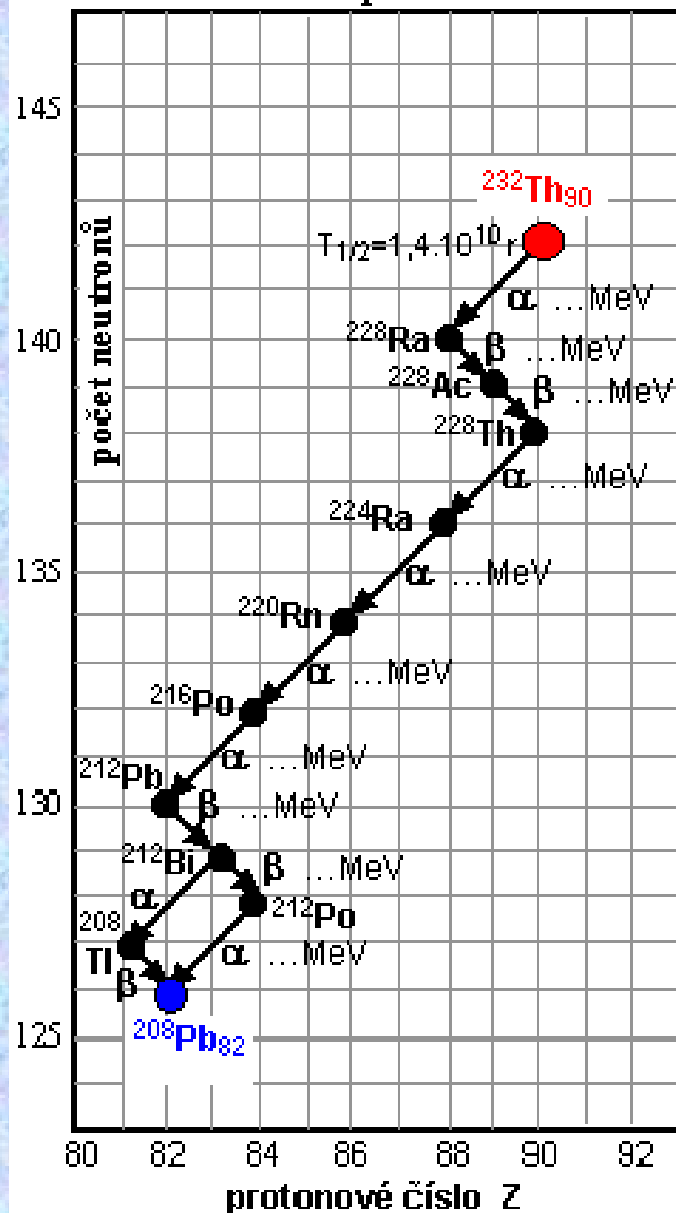
## Elektronový záchyt



## Radioaktivita $\alpha$

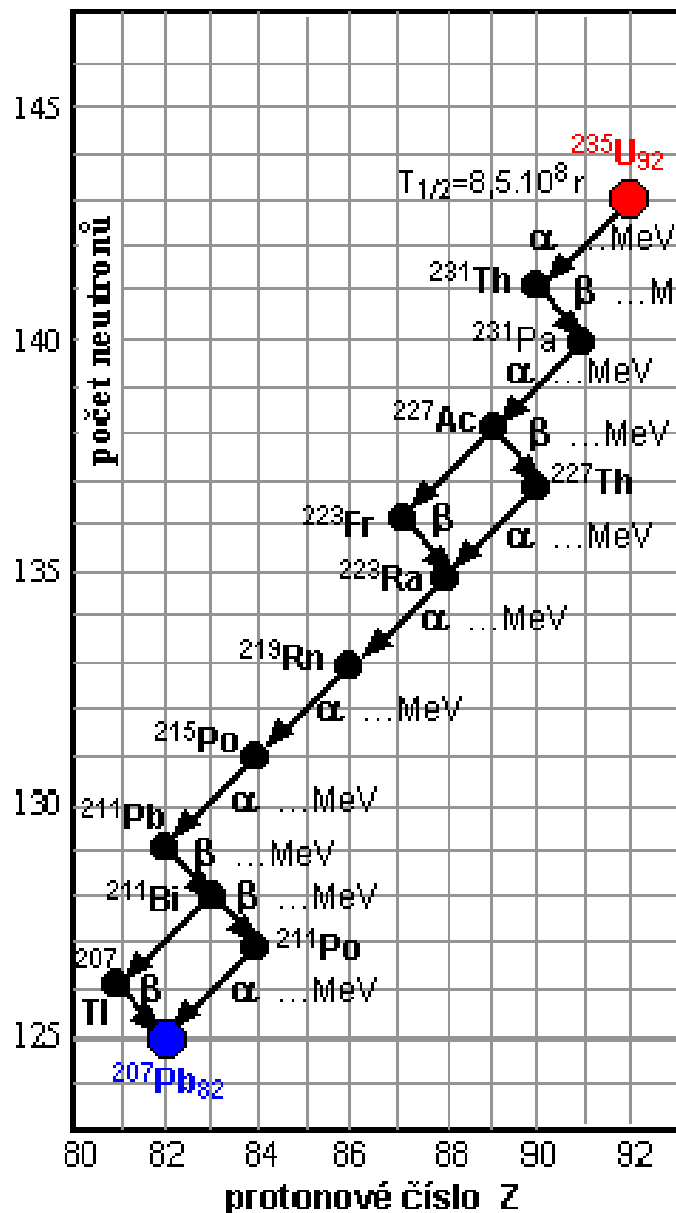


### Thoriová rozpadová řada



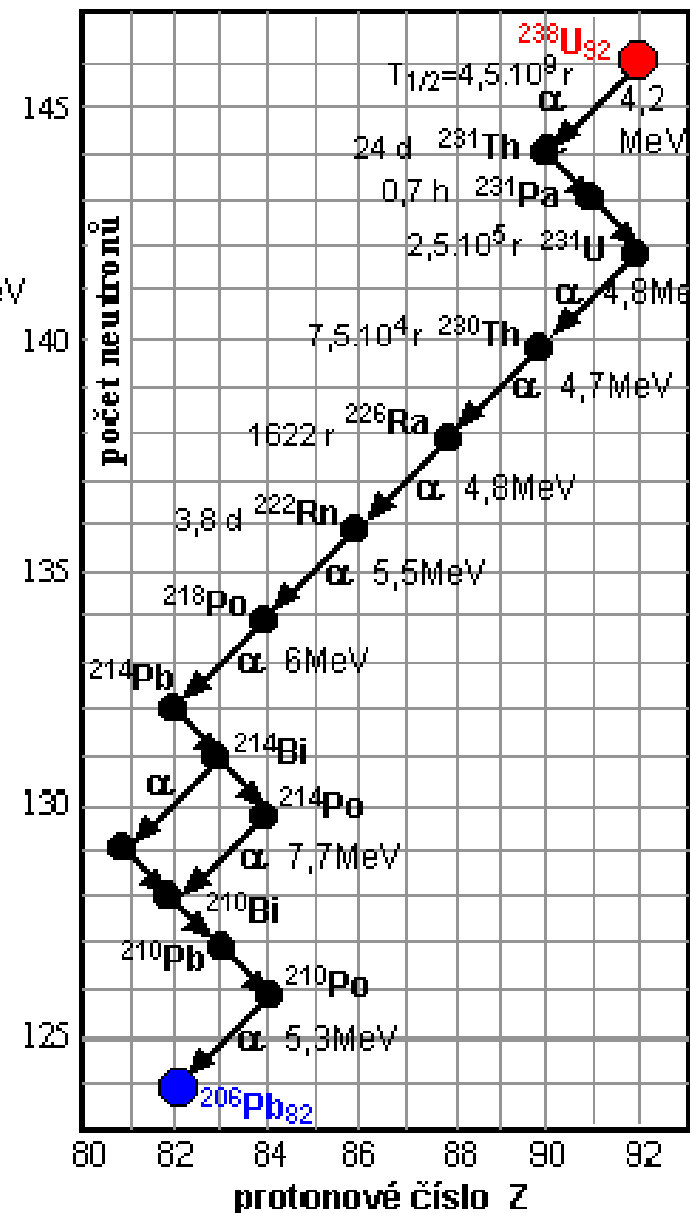
n+0

### Uranová řada <sup>235</sup>U



n+3

### Uranová řada <sup>238</sup>U

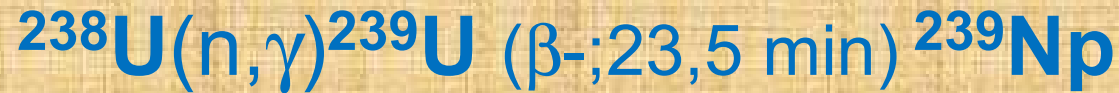


n+2

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

n+1

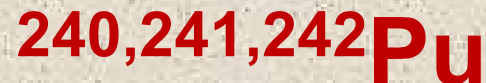
## Výroba lehčích transuranů ( $Z \leq 100$ )



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



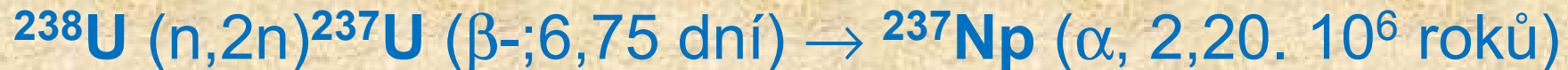
Z tohoto nuklidu mohou při delším ozařování vznikat záchytem neutronu i další radionuklidy



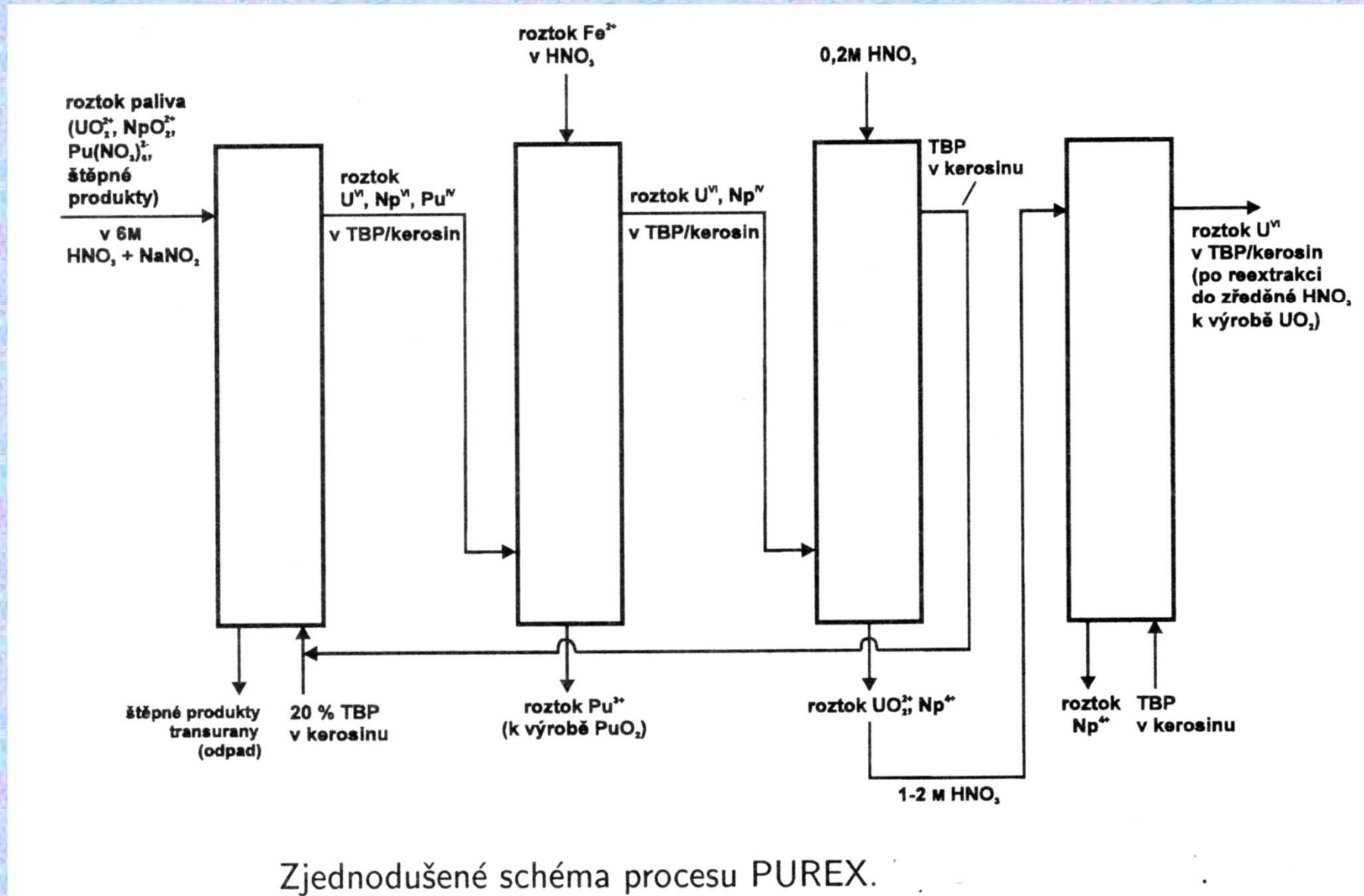
V jaderném palivu termického reaktoru, který pracuje na principu štěpení  $^{235}\text{U}$ , se hromadí  $^{237}\text{Np}$  (počáteční nuklid neptuniové řady)



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

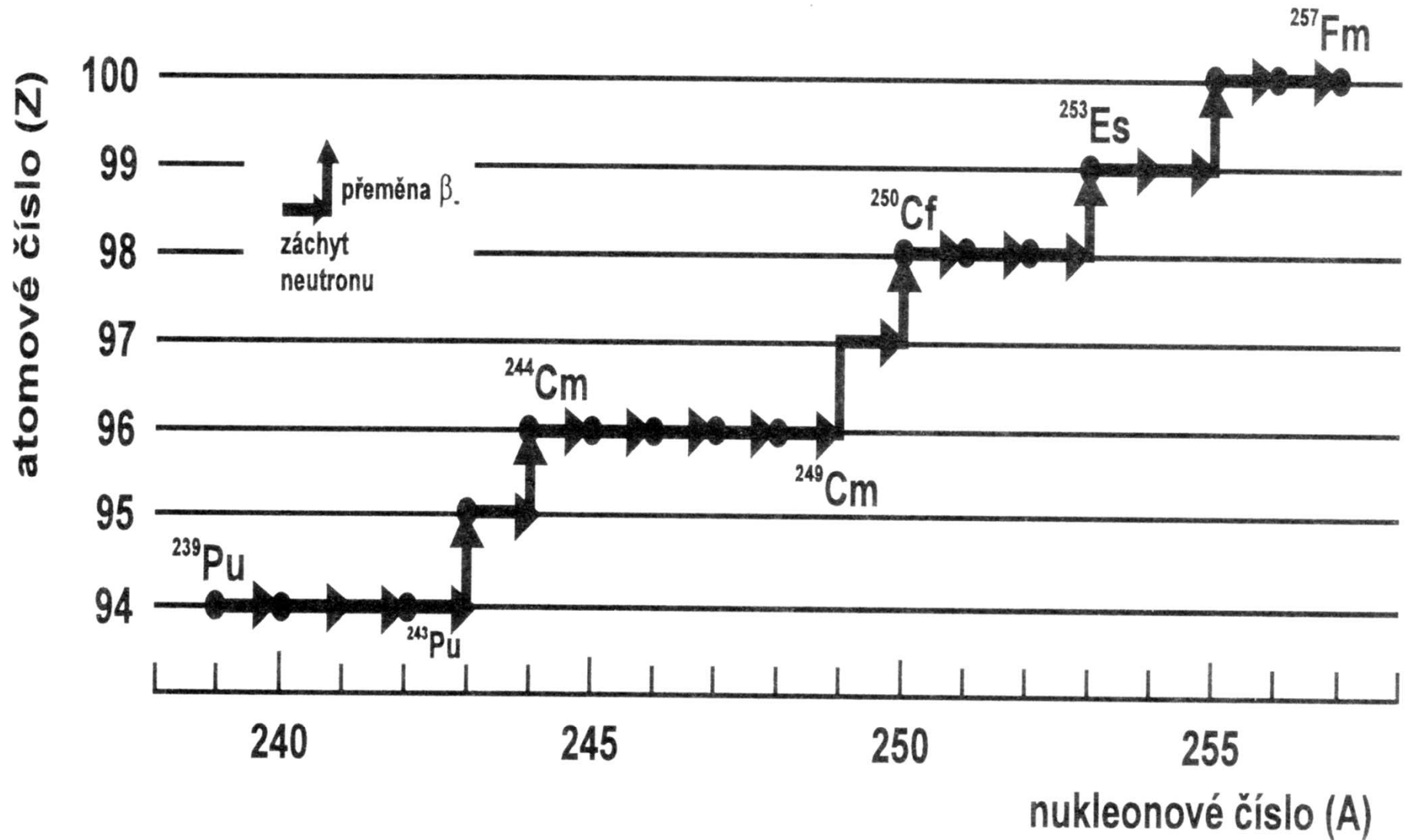


# Získávání neptunia a plutonia z ozářeného paliva (Proces PUREX)



- využívá se rozdílů v redoxním chování U, Np a Pu
- extrakce se provádí TBP (tri n-butylofosfát) 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

$\beta_-$

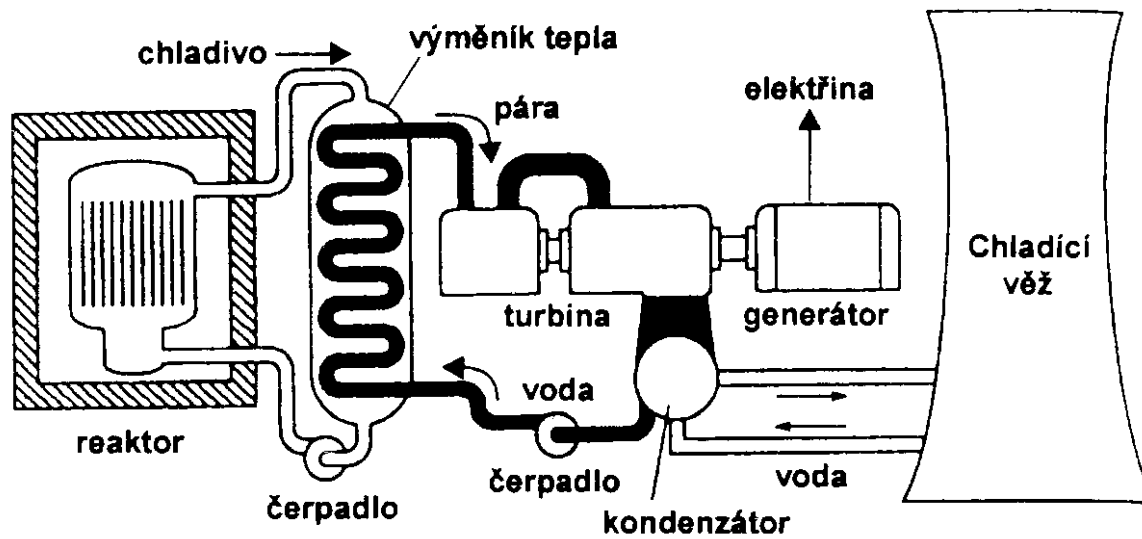
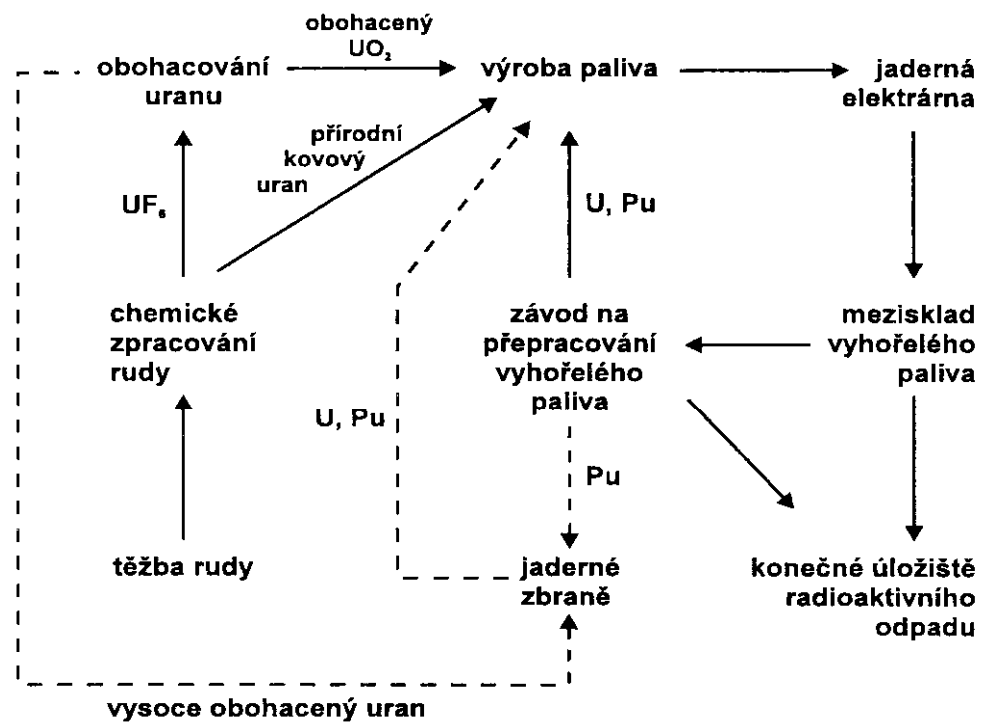


Schéma dvouokruhové jaderné elektrárny.



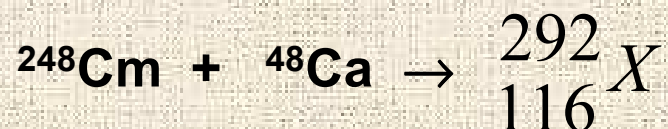
Palivový cyklus. (Čárkovaně je zakresleno využití vojenského štěpného materiálu pro výrobu paliva.)



## 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