2. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

С точки зрения ядерно-физических свойств радиоактивные изотопы существенно отличаются друг от друга, в то же время с точки зрения физико-химических свойств, их отличия существенно меньше. Тем не менее, отличия во многих важных ситуациях всё же есть и они включают как термодинамические, так и кинетические аспекты.

Между тем, обще химические свойства практически одинаковы.

Дело в том, что изотопы одного и того же элемента характеризуются полной идентичностью строения как внешних, так и внутренних электронных оболочек. Но свойства элемента определяются также энергетическим состоянием электронов его атома. Причиной различного энергетического состояния электронов изотопных атомов, у которых заряд ядра одинаков, может быть лишь различие масс ядер.

Если имеется два изотопа элемента с массами M_1 и M_2 то отношение энергий электронов на определенном электронном уровне атомов этих изотопов рано:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\dfrac{M_1 m_e}{M_1 + m_e}}{\dfrac{M_2}{M_2} + m_e}, \qquad (1)$$

где m_e – масса электрона.

Для изотопов водорода с атомными массами 1 и 3 это отношение составляет 0,9996371, а для изотопов технеция (наиболее легкого радиоактивного элемента) с массовыми числами 98 и 99 оно равно 0,9999999.

Очевидно, что строение электронных оболочек атомов, включающих разные изотопы, и энергетическое состояние электронов на этих оболочках практически одинаковы. Это определяет идентичность общехимических свойств всех без исключения элементов периодической системы (в том числе и наиболее лёгких).

Тем не менее, некоторые физико-химические особенности изотопов не являются идентичными, что приводит к изотопным эффектам (термодинамическим или кинетическим).

Изотопные эффекты *– неидентичность свойств изотопов данного элемента, обусловленная различием масс изотопных атомов (атомных весов).*

2.1 Оптические спектры

Оптические, колебательные в вращательные спектры молекул зависят от масс входящих в них изотопов. Зависимость оптических спектров от массы изотопа получила название изотопического сдвига.

Изотопический сдвиг *— сдвиг друг относительно друга уровней энергии и спектральных линий атомов различных изотопов одного химического элемента; проявляется также во вращательных и колебательных спектрах молекул, содержащих различные изотопы одного элемента. Может быть обусловлен двумя причинами: движением ядра относительно центра инерции атома (эффект массы) и обменным взаимодействием атомных электронов, имеющим квантовый характер.*

Сдвиг уровней за счёт эффекта массы наиболее важен для лёгких элементов с массовым числом $A<60$; при $A\to\infty$ он исчезает. Изотопический сдвиг принято считать положительным, когда длина волны спектральной линии уменьшается с ростом массы ядра. Различие длин волн, вызванное изотопическим сдвигом, используется в лазерном разделении изотопов. В молекулах замена атома одного изотопа другим приводит к изменению её приведённой массы и вследствие этого – к изменению вращательной и колебательной энергий молекул, что и вызывает изотопический сдвиг в молекулярных спектрах.

2.2 Термодинамические изотопные эффекты

Неодинаковые атомные веса изотопов обуславливают определенные различия таких свойств изотопных соединений, как плотность, вязкость, показатель преломления, коэффициент диффузии, удельный заряд ионов и др. При этом отношение плотностей изотопных соединений достаточно точно совпадает с отношением их молекулярных весов, а удельные заряды изотопных ионов обратнопропорциональны их молекулярным весам. Имеет место также изотопический эффект – зависимость температуры перехода $T_к$ в сверхпроводящее состояние металла от его изотопного состава: $T_к$ возрастает при уменьшении средней атомной массы изотопа.

Изменение энергетических уровней при изотопном замещении, в свою очередь, вызывает изменение термодинамических свойств, таких, как теплоемкость, теплопроводность, теплоты испарения и плавления, температуры кипения и плавления и др. Так, например, отношение давлений H_2 и D_2 составляет 2,448 при -251,1^{o}C. Что касается химических свойств изотопных соединений, то они остаются в основном неизменными, т.к. масса атома не влияет на его электронную конфигурацию, определяющую химические свойства. Однако термодинамическая неравноценность изотопных соединений приводит к неравномерному распределению

изотопов при равновесии изотопного обмена, а также к преимущественной адсорбции одной из изотопных форм на сорбенте.

Проиллюстрируем особенности термодинамического изотопного эффекта на примере реакции изотопного обмена.

Термодинамическое поведение изотопных частиц можно охарактеризовать константами равновесия однотипных реакций, происходящих с их участием. Рассмотрим реакцию изотопных частиц BX_1 и BX_2 с веществом AZ, происходящую в конкурентных условиях при постоянных давлении и температуре:

$$AX_1 + BX_2 \xrightarrow[\longrightarrow]{Kp} AX_2 + BX_1 \qquad (2)$$

Эта реакция является реакцией изотопного обмена и состоит в перераспределении изотопов X_1 и X_2 между молекулами AX и BX.

Константа равновесия реакции изотопного обмена K_p:

$$K_p = \frac{[AX_2][BX_1]}{[AX_1][BX_2]} \qquad (3)$$

Критерием идентичности термодинамического поведения изотопных частиц является равенство единице константы равновесия реакции (2).

Константу равновесия этой реакции можно определять как экспериментально, так и расчетным путем. Расчет K_p основан на использовании фундаментальных соотношений химической и статистической термодинамики. При этом K_p, характеризующая термодинамическое поведение изотопных молекул, определяется частным отношений полных статистических сумм однотипных изотопных молекул (AX_2 и AX_1) и (BX_2 и BX_1). Для таких молекул электронные статистические суммы, числа симметрии, а также множители колебательных статистических сумм (за исключением множителей, относящихся к связям с изотопными атомами X_1 и X_2) одинаковы. Так как замена одного изотопа другим в молекулах AX и BX практически не сказывается на частотах колебаний всех связей, за исключением связей A—X и B—X, то для расчета констант равновесия реакций с участием различных изотопных частиц достаточно знать лишь частоты колебаний связей A—X_1, A—X_2 и B—X_1, B—X_2.

Рассчитанные значения констант равновесия K_p (T = 298 K) некоторых реакций изотопного обмена приведены в **Табл. 1:**

	K_p
$AX_1 + BX_2 \rightleftharpoons AX_2 + BX_1$	
$HOH + HT \rightleftharpoons HOT + HH$	6,19
$HOH + HD \rightleftharpoons HOD + HH$	3,18
$^{13}CO_2 + {}^{12}CO_3^{2-} \rightleftharpoons {}^{12}CO_2 + {}^{13}CO_3^{2-}$	1,016
$^{79}Br^{81}Br + {}^{79}BrO^-_3 \rightleftharpoons {}^{79}Br_2 + {}^{81}BrO^-_3$	1,007
$^{127}I^{129}I + {}^{127}IO^-_3 \rightleftharpoons {}^{127}I_2 + {}^{129}IO^-_3$	1,002
$^{238}UF_6 + {}^{235}UF_4 \rightleftharpoons {}^{235}UF_6 + {}^{238}UF_4$	1,0001

Как видно, значения констант равновесия существенно отличаются от единицы лишь для изотопов водорода. Для углерода и более тяжелых элементов значения K_p практически равны 1.

Термодинамические изотопные эффекты, выраженные отклонениями от единицы коэффициента равновесного распределения изотопов, для изотопного обмена водорода в случае трития и протия могут максимально достигать при 20°C 16-18-кратного значения; а в случае дейтерия и протия – 8-9 кратного значения; в случае тяжелых элементов они не превышают 1%.

2.3 Кинетические изотопные эффекты

Термодинамическая неравноценность исходных изотопных соединений в сочетании с аналогичной неравноценностью переходных состояний (активных комплексов) при химических реакциях изотопных соединений обуславливает различие в скоростях протекания этих реакций (кинетический изотопный эффект).

Кинетические изотопные эффекты, выражающиеся отношением констант скоростей химических реакций для различных изотопных соединений, в случае изотопов водорода также могут быть очень велики. Так, например, отношение констант скоростей синтеза бромистого водорода и бромистого дейтерия равно 5. Для изотопов всех других элементов отклонения этого отношения от единицы никогда не превышает 50%. Кинетическое поведение изотопных частиц можно охарактеризовать отношением констант скоростей одинаковых реакций, происходящих с участием частиц различного изотопного состава.

Рассмотрим реакции между веществом AZ и изотопными частицами BX_1 и BX_2, протекающие в конкурентных условиях при постоянных температуре и давлении:

$$AZ + \begin{matrix} BX_1 \xrightarrow{k_1} AX_1 + BZ & (I) \\ BX_2 \xrightarrow{k_2} AX_2 + BZ & (II) \end{matrix}$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций (I) и (II). Отношение k_1/k_2 характеризует степень близости или различия кинетического поведения изотопных частиц.

Рассчитанные кинетические изотопные эффекты (отношения констант скоростей при 298К) однотипных реакций частиц, включающих различные изотопы, приведены в **Табл. 2.**

Изотопы	k_1/k_2
H/D	18
H/T	60
$^{12}C/^{14}C$	1,5
$^{31}P/^{32}P$	1,02

Как видно, отношение k_1/k_2 отличается от единицы лишь для реакций с участием атомов наиболее легких элементов.

Таким образом:

1. Общехимические, термодинамические и кинетические свойства различных изотопов данного элемента практически идентичны. Исключение составляют лишь термодинамические и кинетические свойства самых легких элементов периодической системы (водород, гелий, литий, бор).
2. Свойства элемента могут быть изучены на основании исследования поведения любой совокупности его изотопов. Это особенно важно для радиоактивных элементов, изотопный состав которых носит динамический характер (ввиду неодинаковой скорости радиоактивного распада различных изотопов) и может изменяться во времени в процессе исследования.

В основе использования изотопов в качестве меченых атомов лежит их химическая и физико-химическая идентичность. Фактически же всегда имеют место различия в свойствах изотопов, характеризуемые значениями изотопного эффекта. Таким образом, значение изотопного эффекта позволяет вносить поправки на различие свойств изотопов при их использовании в качестве меченых атомов. Очевидно, что учет соответствующих поправок имеет существенное значение лишь при работе с изотопами легких элементов и особенно водорода.

Различия в свойствах изотопов позволяют разделять изотопы и определять их содержание в изотопных смесях. Любой способ разделения изотопов, а также количественный анализ стабильных изотопов основаны на наличии изотопного эффекта (при этом метод разделения тем эффективнее, чем больше соответствующий изотопный эффект). Так, например, ректификационный метод разделения основан на различии в давлениях пара изотопных соединений. Методы разделения с использованием реакций изотопного обмена основаны на термодинамическом изотопном эффекте. Имеются методы разделения изотопов, основанные на кинетическом изотопном эффекте, как, например, электрохимический метод получения тяжелой воды.