

4. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

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

Изотопные эффекты проявляются в различии любых свойств изотопов, кроме радиоактивных. Однако, поскольку для изотопов большинства элементов (за исключением наиболее легких) относительное различие в атомных весах изотопов относительно невелико, то изотопные эффекты для этих элементов выражены относительно слабо. Даже для легких элементов второго периода Периодической таблицы элементов (Li-Ne) относительные различия в атомных весах изотопов не превышают 35%; для третьего периода (Na-Ar) они не превышают 20%, для четвертого (K-Kr) и пятого (Rb-Xe) периодов – 15%; для более тяжелых элементов она всегда менее 10%. Лишь для элементов первого периода (H и He) относительные различия в массах изотопных атомов весьма велики – для водорода максимальное различие достигает 200%, а для гелия – 100%.

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 хим. 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. Изотопический сдвиг положителен, когда длина волны спектральной линии уменьшается с ростом массы ядра. Различие длин волн, вызванное изотопическим сдвигом, используется в лазерном разделении изотопов.

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. Кроме того, различие масс изотопных атомов вызывает изменение уровней поступательной, вращательной и колебательной энергии молекул при их изотопном замещении, что приводит к различию колебательно-вращательных спектров изотопных соединений.

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 $-251,1^\circ$. 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 (термодинамический изотопный эффект), а также к преимущественной адсорбции одной из изотопных форм на сорбенте. Кроме того, 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).

Поскольку термодинамические и кинетические изотопные эффекты зависят от различий колебательно-вращательных и поступательных энергетических уровней изотопных молекул, то можно рассчитать указанные изотопные эффекты статистическими методами. 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° 16-18-кратного значения; а в случае дейтерия и протия – 8-9 кратного значения; в случае тяжелых элементов они не превышают 1%. 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%.

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.