

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

ИЗОТОПНЫЕ частицы

- **Изотопные частицы**- атомы, ионы и молекулы, отличающиеся по изотопному составу
- Химические свойства различных изотопов данного элемента **практически идентичны.**
Исключению составляют лишь термодинамические и кинетические свойства самых легких элементов (водород, гелий, литий, бор). Поэтому свойства элемента можно изучать на основании исследования любой совокупности его изотопов.
- **Изотопные эффекты** - различие в поведении изотопных частиц. Проявляются только для самых легких элементов.

Определение процесса изотопного обмена

Изотопный обмен (ИЗО) – самопроизвольный процесс перераспределения изотопов данного элемента внутри молекулы (между атомами, находящимися в различных положениях), между различными молекулами, между различными фазами, которое **не ведет** к другим изменениям качественного или количественного молекулярного состава системы.

КЛАССИФИКАЦИЯ процессов изотопного обмена (1)

По степени близости свойств изотопов:

Идеальный-неидеальный ИЗО

Идеальный – участвуют изотопы элементов
тяжелее азота, тождественные по
физико-химическим свойствам

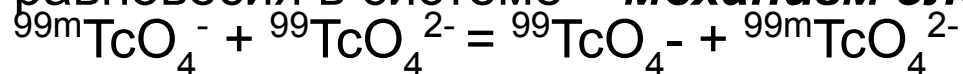
Неидеальный – участвуют изотопы самых
легких элементов (от водорода до азота).
Проявляются изотопные эффекты.

КЛАССИФИКАЦИЯ процессов

изотопного обмена (2)

По механизму:

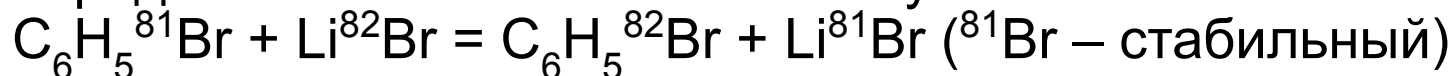
- **А.** Процессы ИЗО, связанные с **нарушением** существующих и образованием новых химических связей, сопровождающиеся **перемещением** изотопных атомов от одной частицы к другой. Протекают по обычным для химических реакций стадиям с образованием активированного комплекса. Возможны 3 случая: **взаимообменный, ассоциативный, диссоциативный механизмы ИЗО**
- **В.** Процессы ИЗО, **не сопровождающиеся нарушением** химических связей и **перемещением** изотопных атомов – процессы, связанные с электронными переходами между изотопными атомами химических форм. В отличие от обычных окислительно-восстановительных процессов эти процессы протекают при наличии окислительно-восстановительного равновесия в системе – **механизм электронного переноса:**



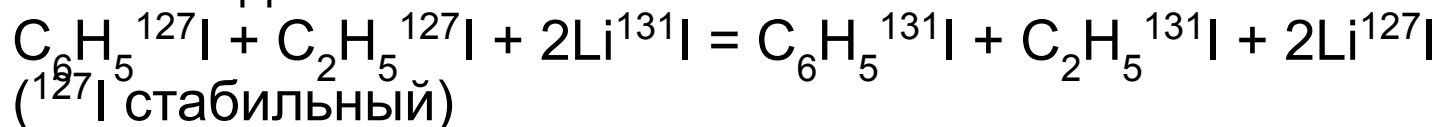
КЛАССИФИКАЦИЯ процессов изотопного обмена (3)

Простые и сложные процессы ИЗО:

простые – реакции между двумя частицами, содержащими по одному участвующему в обмене атому, занимающему определенное положение в молекуле:



сложные – в реакции участвуют более двух частиц содержащих изотопы данного элемента:



или реакции между двумя химическими формами, из которых хотя бы одна содержит атомы, неэквивалентные в химическом отношении – 2,4 дибромтолуол + $2\text{Li}^{82}\text{Br}$

КЛАССИФИКАЦИЯ процессов изотопного обмена (4)

Гомогенные – в одной фазе

Гетерогенные – между фазами

Гомомолекулярные – между молекулами,
тождественными по химическому составу:
$$\text{H}_2\text{O} + \text{T}_2\text{O} = 2\text{HTO}$$

Внутримолекулярные: в 2,4-дибромтолуоле,
меченном ^{82}Br только в положении 2, через
некоторое время появляется ^{82}Br в положении 4,
или ^{14}C из метильного радикала в толуоле в
результате внутримолекулярной перегруппировки
через пятичленный цикл переходит в бензольное
кольцо.

ПРИЧИНА самопроизвольного протекания реакций идеального ИЗО

Причиной протекания самопроизвольных процессов идеального ИЗО (ИИЗО) с термодинамической точки зрения является увеличение энтропии системы $\Delta S > 0$, что соответствует переходу системы из более упорядоченного в менее упорядоченное (более хаотичное) состояние.

В равновесном состоянии энтропия системы максимальна, при этом в реакциях ИИЗО достигается *равнораспределение* изотопов по всем химическим формам.

РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ при изотопном обмене



X_1 и X_2 - изотопы одного и того же элемента

(например, для реакции $C_6H_5^{81}Br + Li^{82}Br = C_6H_5^{82}Br + Li^{81}Br$

$X_1 \equiv ^{81}Br$; $X_2 \equiv ^{82}Br$)

Пусть $AX_1 + AX_2 = a$, $BX_1 + BX_2 = b$.

Достижение равнораспределения при равновесии (равновесное состояние обозначают значком ∞) означает, что все фазы и все формы имеют одинаковый изотопный состав, т.е. мольные доли любого изотопа во всех формах при равновесии равны:

$$(AX_2/a)^\infty = (BX_2/b)^\infty, (AX_1/a)^\infty = (BX_1/b)^\infty$$

Если изотоп X_1 стабильный, а X_2 – радиоактивный, то величины AX_2/a и BX_2/b называют **удельными мольными активностями** (обозначают $AX_2/a = S_a$, $BX_2/b = S_b$). Тогда условие равнораспределения при равновесии можно сформулировать как равенство мольных активностей всех обменивающихся форм

$$S_a^\infty = S_b^\infty$$

ОСОБЕННОСТИ реакций идеального изотопного обмена (1)

1. Изменение энтальпии системы равно 0
($\Delta H = 0$) (вытекает из закона Гесса)
2. Константа равновесия реакции ИИЗО
$$AX_1 + BX_2 \rightleftharpoons AX_2 + BX_1$$
равна единице $K_p = 1$ (вытекает из условия
равнораспределения при равновесии)
3. Константы скоростей прямой и обратной
реакций ИИЗО равны (вытекает из
равенства скоростей и обратной реакций)

ОСОБЕННОСТИ реакций идеального изотопного обмена (2)

4. Энергии активации прямой и обратной реакции ИИЗО равны (вытекает из условия $\Delta H = 0$)
5. Температурные зависимости констант скоростей прямой и обратной реакций одинаковы (вытекает из равенства энергий активации прямой и обратной реакции)
6. Константа равновесия реакции K_p не зависит от температуры (вытекает из условия $\Delta H = 0$) и уравнения Гиббса-Дюгема $d(\ln K_p)/dT = -\Delta H/(RT^2)$,

Неидеальный изотопный обмен

Отклонение от единицы значений константы равновесия реакции ИЗО K_p является критерием «неидеальности» ИЗО

Реакция	K_p
■ $\text{HON} + \text{HT} \rightleftharpoons \text{HOT} + \text{HH}$	6,19
■ $\text{HON} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HOD} + \text{HH}$	3,18
■ $^{13}\text{CO}_2 + ^{12}\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons ^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_3^{2-}$	1,016
■ $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br} + ^{79}\text{BrO}_3^- \rightleftharpoons ^{79}\text{Br}_2 + ^{81}\text{BrO}_3^-$	1,007

ЗАВИСИМОСТЬ скорости ИЗО от строения (неорганика)

- **Бинарные соединения с ионной связью** – легко обмениваются любыми изотопными атомами в условиях способствующих электролитической диссоциации – растворы, расплавы, термическая диссоциации.
- **Кислородные кислоты и их соли** – легко обмениваются катионами металла/водорода, хуже - атомами кислород, еще хуже – центральным атомом кислотного остатка
- **Комплексные соединения** – легко обмениваются ионами внешней сферы, хуже аддендами комплексного соединения, еще хуже – центральным атомом комплексного соединения
- **Основания** – легко обмениваются гидроксильными группами, катионами металла/водорода

ЗАВИСИМОСТЬ скорости ИЗО от строения (органика)

- **Атомы галогенов** – возможен обмен с атомами свободных галогенов или их ионами в растворах, между двумя галогенпроизводными, как правило, - в присутствии солей галогеноводородных кислот
- **Атомы S, O, N и др., связанные с атомами углерода** - в обычных условиях практически не обмениваются. Исключение составляет гидроксильная группа в некоторых спиртах (-CH₂-OH)
- **Атомы Н** – обмениваются, если находятся в группах NH, SH, OH и др. Обмен протекает в жестких условиях (высокая кислотность или щелочность). В группировке **С-Н** скорость обмена зависит от кислотных и основных свойств среды, наличия заместителей, оттягивающих электронную плотность
- **Атомы С в углеродном скелете** - обмениваются только при молекулярных перегруппировках.

КИНЕТИКА гомогенного ИИЗО

Если радиоактивный изотоп X_2 обозначить X^* , реакция ИЗО запишется как $AX + BX^* \rightleftharpoons AX^* + BX$

Согласно введенным ранее обозначениям

$$AX + AX^* = a, BX + BX^* = b,$$

Обозначим концентрации соединений

$$AX^* = x, BX^* = y$$

Тогда: удельные мольные активности $S_a = x/a, S_b = y/b$,

При равновесии соблюдается условие

$$S_a^\infty = S_b^\infty = S^\infty$$

Уравнение материального баланса:

$$x^0 + y^0 = x + y = x^\infty + y^\infty$$

Скорость реакции ИИЗО обозначим w (моль $\cdot$ дм $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$).

СТЕПЕНЬ обмена (F), ПЕРИОД полуобмена ($\tau_{1/2}$)

Степень обмена (F) характеризует удаленность распределения изотопов от равновесного. Является величиной, определяемой в первичных экспериментальных измерениях

В общем случае, при $x^0 \neq 0$, и $y^0 \neq 0$ степень обмена рассчитывается по формуле:

$$F = (x - x^0) / (x^\infty - x^0)$$

При $x^0 = 0$ $F = x/x^\infty$. При равновесии ($t \rightarrow \infty$) $F = 1$.

Период полуобмена ($\tau_{1/2}$) – время за которое достигается значение $F = 0,5$. Показывает, насколько быстро протекает реакция ИЗО

- $\tau_{1/2} = \ln 2 \, ab / [w(a+b)]$

ОСНОВНОЕ уравнение кинетики гомогенного ИИЗО

Для реакции $AH + BH^* \rightleftharpoons AH^* + BH$

$$\ln (1-F) = -w (a+b)t / (ab)$$

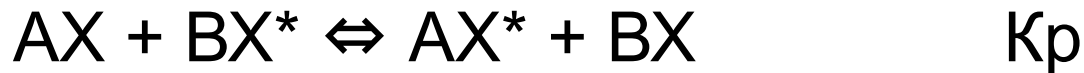
где F - степень обмена,

w - скорость реакции ИИЗО,
моль · дм⁻³ · с⁻¹;

a – общая концентрация AH : $AH + AH^*$

b – общая концентрация BH : $BH + BH^*$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ исследование процессов ИЗО (1)



- **1 стадия** – установление факта наличия ИЗО:
 - синтезируют AX и BX, одно из которых содержит радиоактивный изотоп X^*
 - разрабатывают методики, позволяющие определять содержание изотопа X^* отдельно в участвующих в обмене химических формах AX и BX. В большинстве случаев это требует их **разделения**

Критерий наличия ИЗО – обнаружение X^* в химической форме, первоначально его не содержащей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ исследование процессов ИЗО (2)

- **2 стадия** – доказательство отсутствия параллельно протекающих химических реакций.

Основной критерий - выполнение уравнения - $\ln(1-F) = w(a+b)t/(ab)$.

Другой критерий – неизменность любых физико-химических характеристик системы (показатель преломления, электрической проводимости, молекулярных спектров и т.д.)

- **3 стадия** - экспериментальное определение степени обмена. Вначале необходимо выяснить, обеспечивает ли выбранная методика разделения обменивающихся форм отсутствие **нулевого обмена**. Доказательством отсутствия нулевого обмена является прохождение экспериментальных зависимостей - $\ln(1-F) = f(t)$ через начало координат.

При наличии в изучаемой системе нулевого обмена степень обмена рассчитывают по формуле

$F = (F_k - F^0)/(1 - F^0)$, где F_k – кажущаяся (экспериментально наблюдаемая) степень обмена, F^0 – нулевая степень обмена, которая рассчитывается сразу же после смешения обменивающихся форм.

Определение константы скорости реакции ИЗО

Константу скорости k определяют, зная скорость реакции w и порядки реакции по каждому компоненту (α и β):

$$w = k a^{\alpha} b^{\beta}$$

Скорость реакции w рассчитывают по основному кинетическому уравнению реакции ИИЗО, определяя экспериментально степень обмена F

Для определения порядка реакции по каждому компоненту α и β , изучают изменение w в зависимости от концентрации одного из компонентов, поддерживая концентрацию второго компонента постоянной: $\alpha = (\lg w_1 - \lg w_2) / (\lg a_1 - \lg a_2)$

Реакциям ИЗО соответствует либо первый, либо второй порядок. В первом случае скорость ИЗО w зависит только от концентрации одного из компонентов (Например, если концентрация второго компонента столь велика, что ее можно считать неизменной в ходе изотопного обмена): $w_I = k_I a$,
Для реакций второго порядка $w_{II} = k_{II} a b$

Определение энтальпии активации реакции ИЗО

Энтальпия активации E входит в зависимость констант скорости от температуры (уравнение Аррениуса):

$$k = z \exp (-E/RT),$$

где **z** – предэкспоненциальный или частотный фактор, **E** – энтальпия активации.

Тангенс угла прямой **$\lg k = f(1/T)$** связан с энтальпией активации соотношением

$$E = - 19,144 \operatorname{tg} \theta$$

ПРАКТИЧЕСКОЕ использование реакций ИЗО (1)

Реакции *неидеального* ИЗО могут использоваться для химического разделения изотопов легких элементов. Например, одной из стадий получения тяжелой воды является ИЗО в системе



ПРАКТИЧЕСКОЕ использование реакций ИЗО (2)

Реакции идеального ИЗО можно использовать

1. для синтеза меченых соединений – например, синтез тиомочевина, меченной ^{35}S : $^{35}\text{S} + \text{CSNH}_2 \rightleftharpoons ^{32}\text{S} + \text{C}^{35}\text{SNH}_2$
можно проводить путем контакта тиомочевина и элементарной серы, меченной ^{35}S (при температуре 130-135°C, в р-ксилоле)
2. для исследования прочности и характера химических связей, характера распределения электронных плотностей, зависимости подвижности атомов в молекулах от строения последних и т.п.