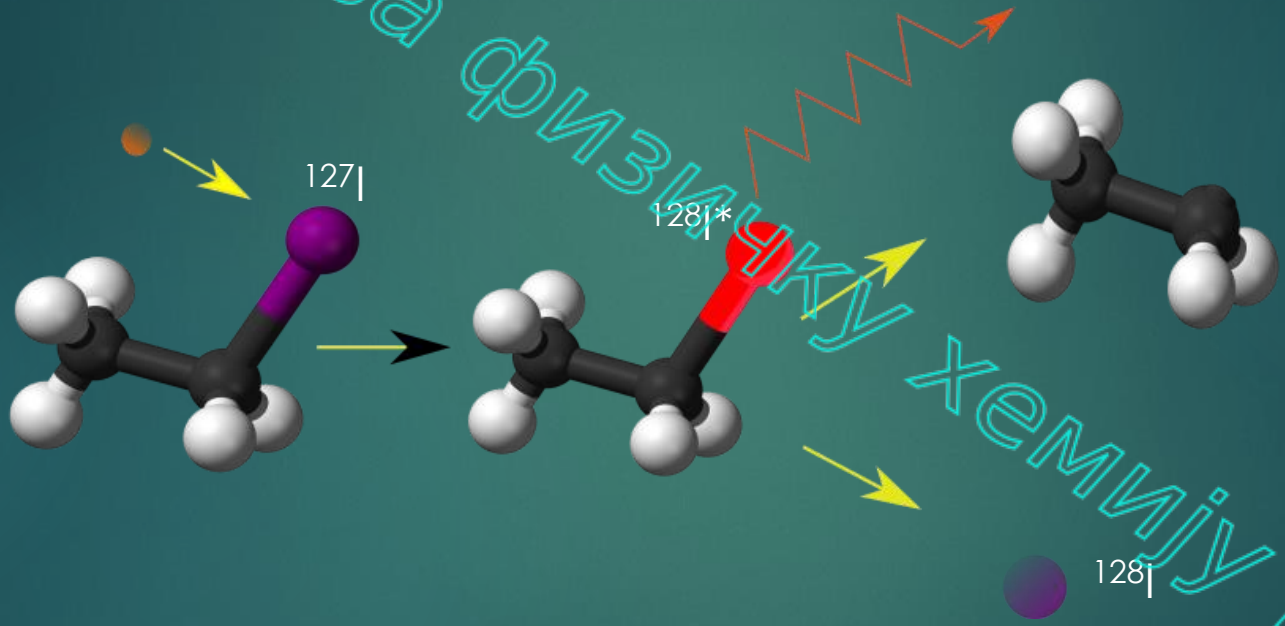
Хемија врућих атома

Факултет за физичку хемију Београд

- 1904. Brooks&Rutherfod – откриће узмака језгра потомка при радиоактивном распаду
- Hahn&Meitner (1909.) сепарација ^{210}Tl
- 1934. Szillard&Chalmers реакција бомбардовања етил јодида са неутронима



- Ова реакција је представљала зачетак хемије врућих атома

Факултет за физичку хемију Београд

- 1939. Segre, Halford & Seaborg исти ефекат код емисије гама зрака при изомерним прелазима

$$^{80m}Br \rightarrow {}^{80}Br$$

- У овом случају раскидање хемијске везе не долази због енергије узмака, већ због вишеструког наелектрисања атома потомка (доказано 1953.)
- Libby 1940. – „ретензија“ при озрачивању раствора KMnO4 неутронима – „добијени радионуклид поново улази у једињење“

Факултет за физичку хемију Београд

Енергија узмака и дистрибуција наелектрисања

- Flashback: Узмак код емисије алфа честице

$$E_{uzm} = \frac{M_\alpha}{M_r} E_\alpha$$

- Иста једначина се може применити код свих нуклеарних реакција код којих долази до формирања комплексног језгра
- Нпр. За реакцију $^{7}Li(n,\alpha)\,^{3}H$

$$E(\,^{3}H) = \frac{M_\alpha}{M(\,^{3}H)} E_\alpha$$

За реакцију (n,p)

$$E_R = \frac{M_p}{M_R} E_p$$

Факултет за физичку хемију Београд

- За (n,γ) реакцију

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2M_R c^2}$$

- Енергија узмака се предаје молекулу и распоређује са на кинетичку енегију молекула и његову ексцитацију

$$E_R = \varepsilon_{kin} + \varepsilon_{eksc}$$

- Укупна кинетичка енергија система атом - молекул је

$$\varepsilon_{kin} = \frac{(M + M_R)v_{mol}^2}{2}$$

- С друге стране из закона одржања импулса имамо

$$Mv = (M + M_R)v_{mol}$$

- Комбинација ове две једначине даје нам удео енергије узмака који иде на ексцитацију молекула

$$\varepsilon_{eksc} = E_R \frac{M_R}{M + M_R}$$

Факултет за физичку хемију Београд

- Пример: за узмак радионуклида ^{128}I у HI

$$E(\mathrm{H}) = \frac{M_H}{M_H + M_I} E_R = 0{,}0078 E_R$$

Како је максимална енергија кванта у реакцији ^{127}I(n,γ) ^{128}I је 6,83 MeV, што значи да је енергија узмака 196 eV. Енергија узмака која се распоређује на ексцитацију је свега 1,53 eV што је упола мање од енергије везе у молекулу HI.

У случају молекула етил јодида та вредност је 36,4 eV што је више него довољно за кидање везе у молекулу C_2H_5I (35 :1)

- Уколико реадионуклид који напушта молекул има брзину већу од брзине његових валентних електрона доћи ће до његовог јонизовања.
- Минимална енергија при којој је могућ губитак електрона је

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 = I_p$$

- Када је $v_e = v_R$ имамо

$$I_p = \frac{m_e v_R}{M}$$

Факултет за физичку хемију Београд

- Уколико поред g емисије постоји и конкурентска интерна конверзија, као секундарни процес имамо појаву Ожеових електрона што доводи до вишеструке јонизације радионуклида што такође може довести до кидања везе.

- Ефикасност одвајања радиоизотопа у реакцијама узмака дефинисана је помоћу два параметра: фактора обогаћења и ретензије.

- *Фактор обогаћења* је дат као

$$F_o = \frac{\text{специфична активност фин. производа}}{\text{специфична активност озрачене супстанције}}$$

- Док је *ретенција* дата као

Факултет за физичку хемију Београд

$$R = \frac{\text{заостала активност}}{\text{укупна активност}}$$

У систему у ком се дешава Szilard-Chalmer-ова реакција, као последица секундарних реакција долази до задржавања једног удела радионуклида у воденом раствору/органској фази/кристалу.

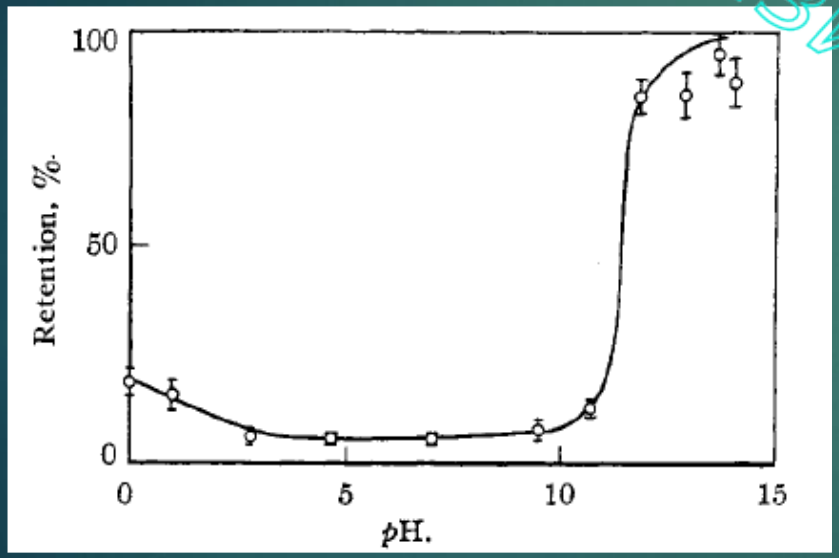
Пример: изопропил хлорид ($^{37}Cl(n,\gamma)^{38}Cl$)

	i-C_3H_7Cl	
	Gaseous	Liquid
Total organic yield	8.9	20.2
CH_3Cl	1.23	2.79
CH_2CHCl	1.03	1.09
CH_3CH_2Cl	0.11	0.50
CH_3CClCH_2	0.22	0.46
$CH_3CHClCH_3$	2.32	6.75
cis-$CH_3CHCHCl$	0.19	0.30
CH_2Cl_2	0.52	0.93
$CH_2ClCHCH_2$	0.27	0.61
$CH_3CH_2CH_2Cl$	0.14	0.73
CH_3CHCl_2	0.21	0.93
$CH_3CH_2CHCl\ CH_3$		
$CH_3CCl_2\ CH_3$	0.42	0.91
$CH_2Cl\ CH_2Cl$		
$CH_3CH_2CHCl_2$	0.84	3.45
$CH_2Cl\ CH_2CH_2Cl$		
Others	1.34	1.39

Органске врсте детектова на у ретенцији после озрачивања изопропил хлорида у гасној и течној фази

Факултет за физичку хемију Београд

- Пример 2. $^{55}KMnO4$ (n,γ)
  - као резултат узмака један или више атома кисеоника заједно са ^{56}Mn напуштају молекул KMn*O4. У неутралним или киселим растворима формира се Mn*O2
  - у присуству вишка $MnO4^-$ доћи ће до поновног формирања $Mn*O4^-$ јона.



1. The MnO_4^- ions in solution are disrupted in nearly every instance to form one or all of the ions $Mn*O_3^+$, $Mn*O_2^{+3}$, $Mn*O^{+5}$ and Mn^{*+7}. The ion $Mn*O_3^+$ probably is the most important.
2. These ions oxidize H_2O rapidly and in neutral and dilute acid solutions this is the predominant reaction.
3. In alkaline solutions they combine with OH^- ions to form MnO_4^- again at a rate much faster than the H_2O oxidation. None of the series NO_3^-, $H_2PO_4^-$ or HSO_4^- seems to be able to accomplish this hydration nearly so readily.
4. In strong acid solutions the interchange $Mn*O_3^+ + MnO_4^- = MnO_3^+ + Mn*O_4^-$ seems to be able to compete with the oxidation reaction.

Факултет за физичку хемију Београд

Irradiated compound	Nuclear reaction	Yield [%]	Retention [%]
CH_3CH_2I	$^{127}I(n,\gamma)^{128}I$	54	46
$LiIO_3$		34	66
$NaIO_3$		33	67
KIO_3		33	67
NH_4IO_3		78	22
CH_2Br_2	$^{81}Br(n,\gamma)^{82}Br$	57	43
$CHBr_3$		53	47
$NaBrO_3$		90	10
$KBrO_3$		91	9
C_6H_5Cl	$^{37}Cl(n,\gamma)^{38}Cl$	65	35
$NaClO_3$		98	2
Li_2CrO_4	$^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$	34	66
Na_2CrO_4		26	74
$Na_2Cr_2O_7$		20	80
K_2CrO_4		39	61
$K_2Cr_2O_7$		10	90
$(NH_4)_2CrO_4$		82	18
$(NH_4)_2Cr_2O_7$		68	32
$LiMnO_4$	$^{55}Mn(n,\gamma)^{56}Mn$	91	9
$NaMnO_4$		91	9
$KMnO_4$		77	23
Na_3PO_4	$^{31}P(n,\gamma)^{32}P$	50	50
Na_2HPO_4		55	45
$Na_4P_2O_7$		42	58
Na_3AsO_3	$^{75}As(n,\gamma)^{76}As$	10	90
Na_2HAsO_4		40	60

Факултет за физичку хемију Београд