

РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА ВОДЕ

РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА ВОДЕ



ИСТОРИЈАТ ИСТРАЖИВАЊА У ОБЛАСТИ РАДИЈАЦИОНЕ ХЕМИЈЕ ВОДЕ

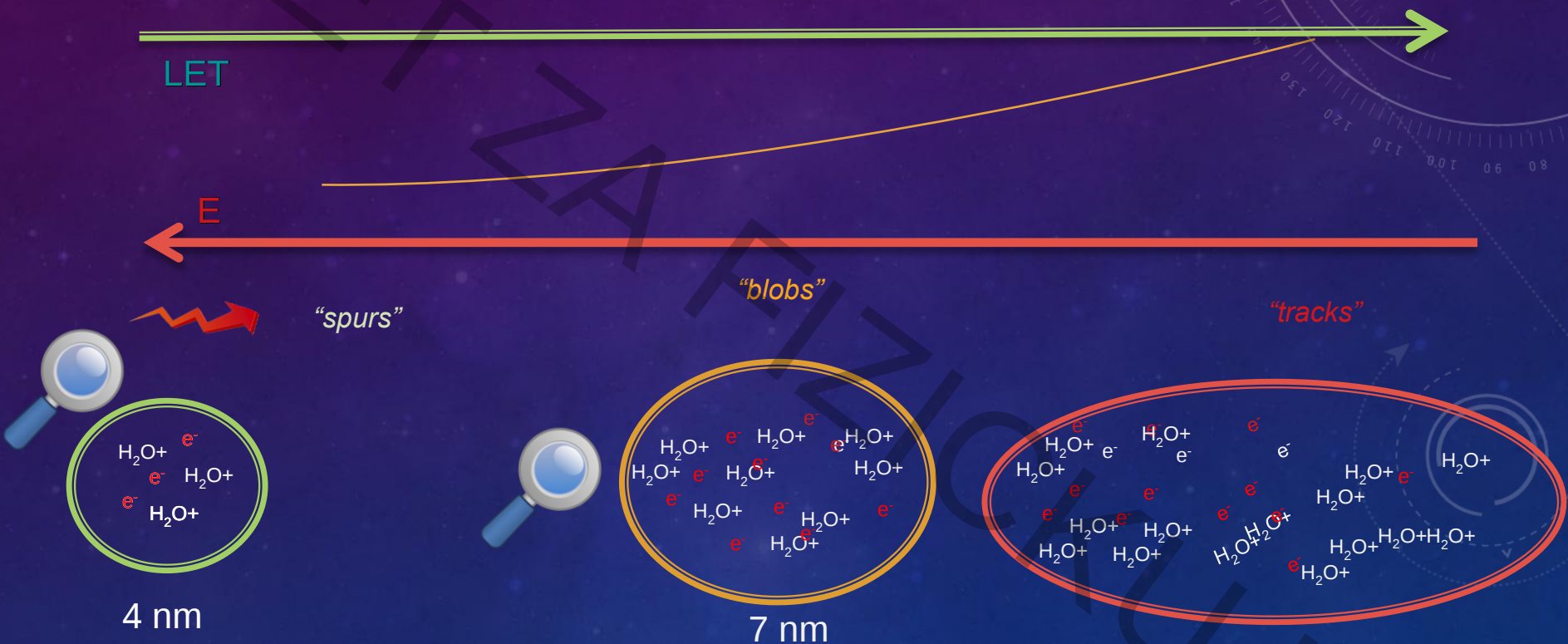
- Из раствора соли радијума ослобађају се водоник и кисеоник у мерљивим количинама (Киријеви)
- Марија Кири: „Електролиза без електрода“
- Последица проласка алфа зрачења?
- X-зрачење не производи мерљиве количине H_2 и O_2 ?
- Дебијерн (1914) : Радиолиза производи $H\cdot$ и $OH\cdot$ радикале:
 - *“On peut supposer que chaque molecule d’eau est decomposee en un atome H et un radical hydroxyl OH, deux atomes d’hydrogene se soudant pour faire une molecule d’hydrogene, et deux radicaux hydroxyls donnant lieu à la production d’une molecule d’eau oxygenee”*
- Ова хипотеза је потврђена тек педеситих година 20. века

ИНЦИЈАЛНИ ПРОЦЕСИ АПСОРПЦИЈЕ ЕНЕРГИЈЕ ЗРАЧЕЊА

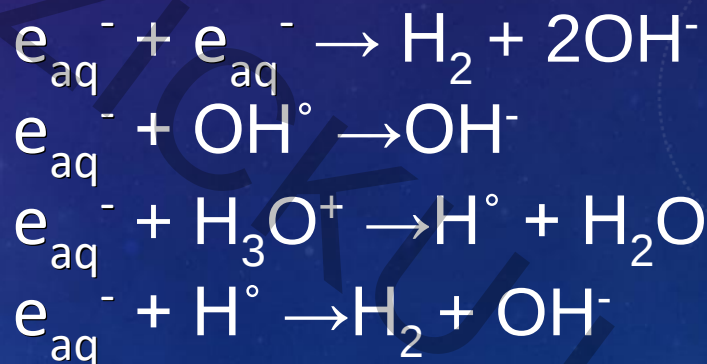
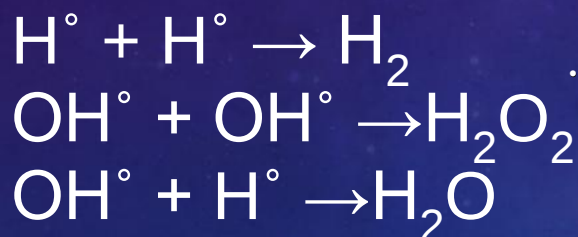
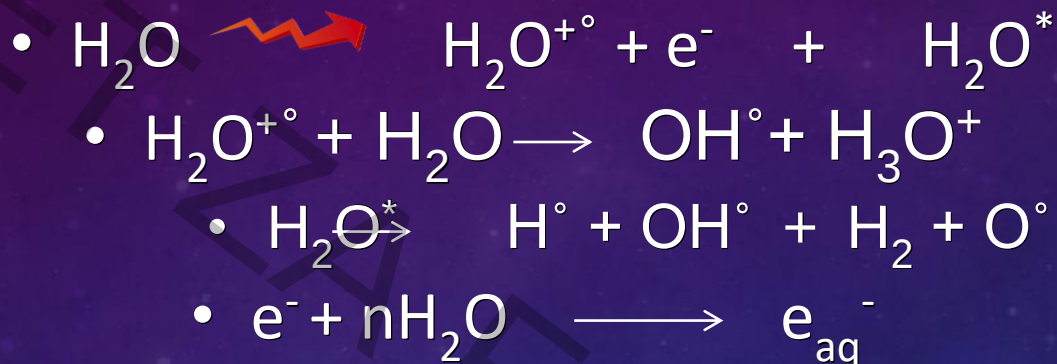
- Иницијални догађај $M \xrightarrow{\text{energy}} M^{\cdot+} + e^-$
- Зрачење се неселективно распоређује – број насталих јона дате врсте зависи од њеног удела у медијуму → растварач је доминатно јонизован.
- Динамика стварања секундарних електрона и иницијалних радиохемијских процеса зависи од LET.
- Међутим LET зависи од енергије честице/зрачења!



LET, SPURS, BLOBS & TRACKS



РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА ВОДЕ



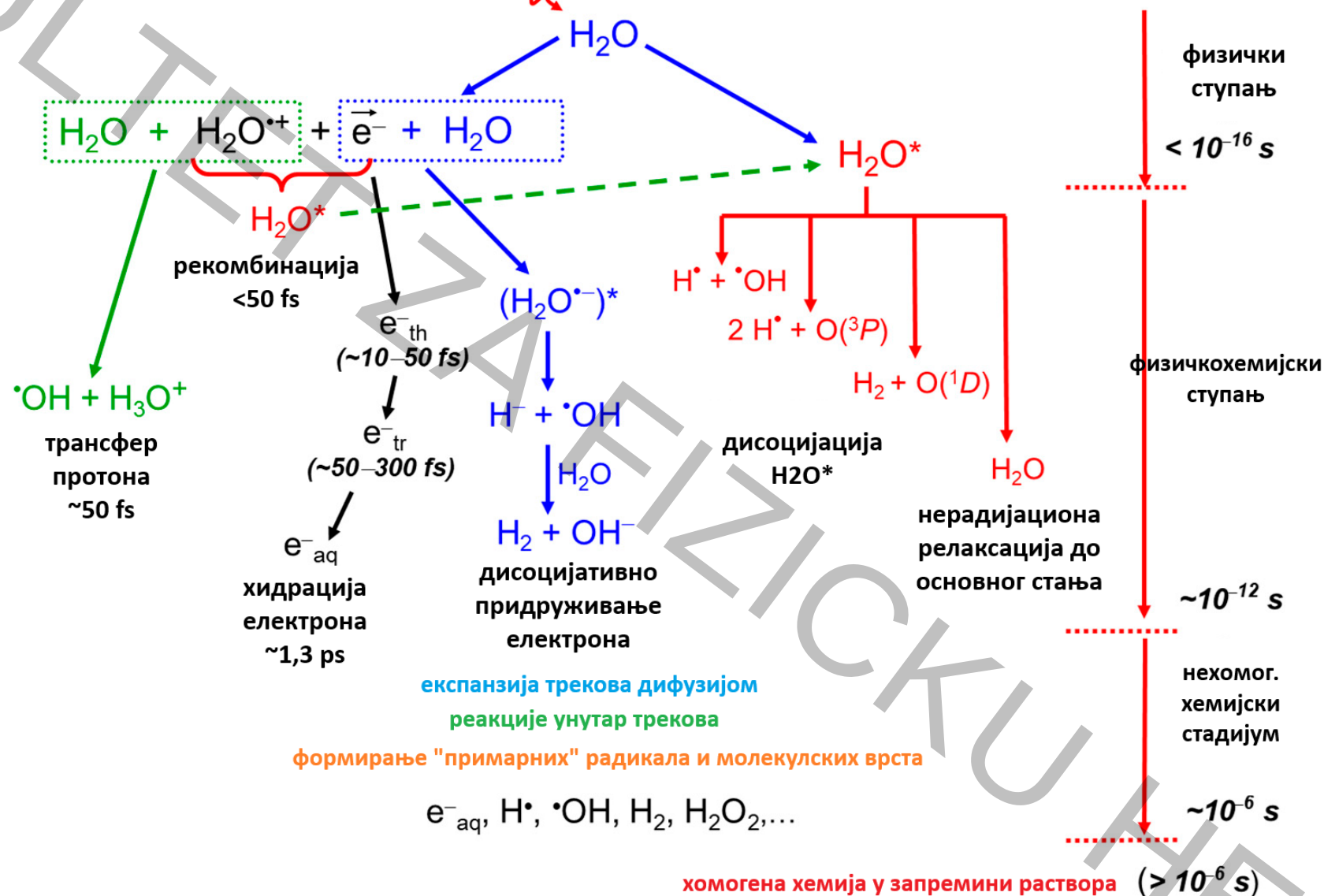
+ реакције са раствором/хватачем
+ формирање H_2O^{++} јона

t 10⁻¹⁶
10⁻¹⁴
10⁻¹³
10⁻¹²

10⁻⁷

ДОГАЂАЈ

ВРЕМЕНСКА СКАЛА



У ПРИСУСТВУ КИСЕОНИКА...

- Под нормалним условима вода садржи до $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствореног кисеоника
- Молекулски кисеоник због присуства два неспарена електрона лако реагује са примарни створеним радикалским врстама

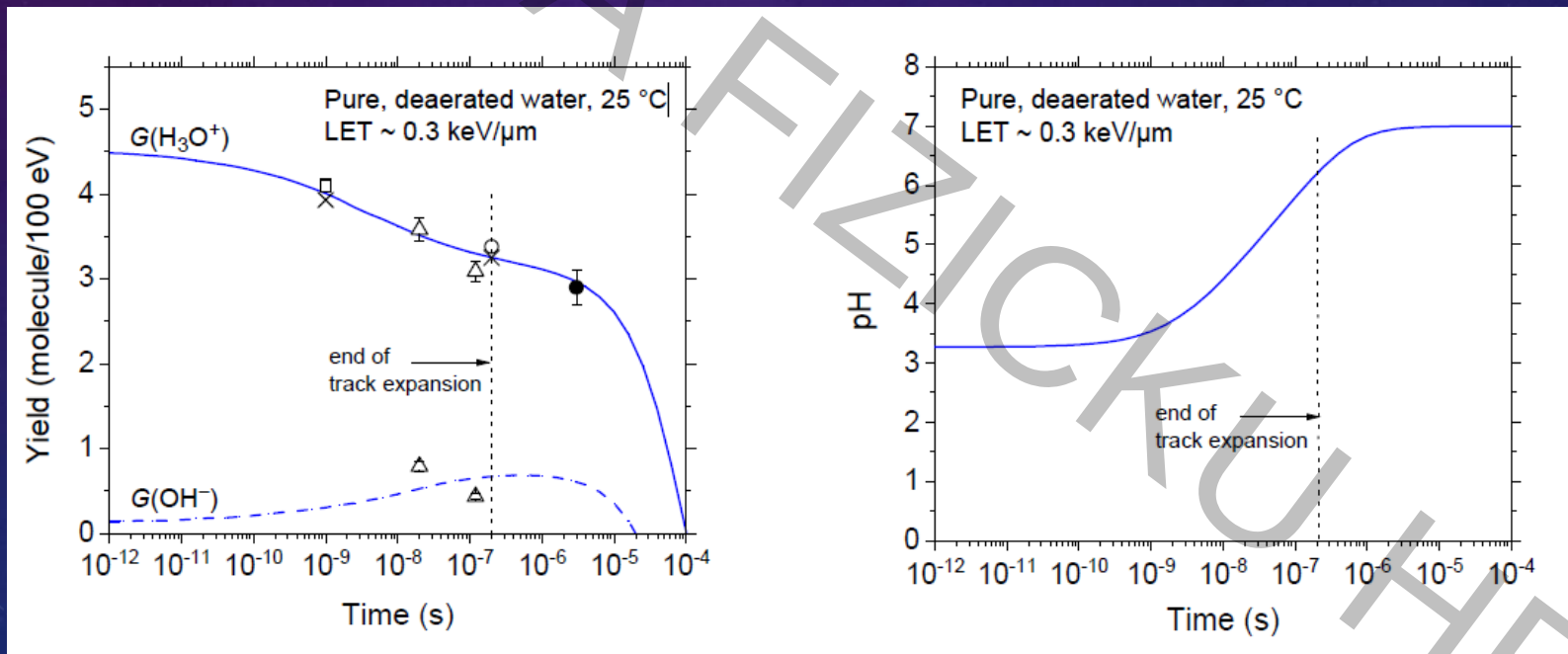
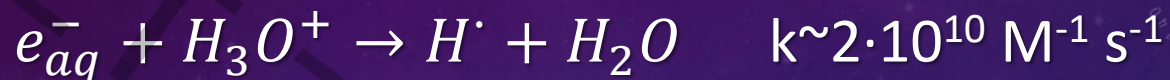


- Финалне реакције рекомбинације:



КИСЕЛА СРЕДИНА У SPUR-ОВИМА

Због раздвајања наелектрисања (миграција солватисаног електрона) јавља се привремени пад рН. Након истека времена потребног за дифузију H_3O^+ и OH^- :



РАДИЈАЦИОНИ ПРИНОСИ ПРИ РАДИОЛИЗИ ВОДЕ

- Низак LET ($\sim 0,2$ eV/nm)

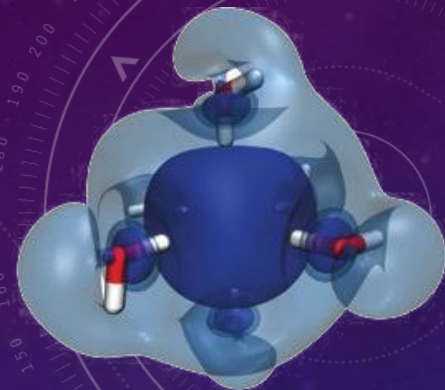
$0,28 e_{aq}^-$, $0,062 H^\bullet$, $0,28 OH^\bullet$, $0,047 H_2$, $0,073 H_2O_2$, $0,28 H_3O^+$

- Висок LET (~ 100 eV/nm)

- $0,044 e_{aq}^-$, $0,028 H^\bullet$, $0,056 OH^\bullet$, $0,11 H_2$, $0,11 H_2O_2$, $0,044 H_3O^+$



ХИДРАТИСАНИ ЕЛЕКТРОН



Назнаке постојања – 1864



Реакција доводи до бојења раствора у плаво. Изразито редукционо средство

1904. Kraus: мерења проводљивости су указала на постојање негативно наелектрисане врсте која има има проводљивост већу од осталих анјона, неvezано за контра катјон. Закључак: та врста је електрон окруженим молекулима амонијака.

1962. Присуство солватисаног електрона **ПОТВРЂЕНО** у растворима изложеним радиолизи. Детекција: мерење промене у апсорбацији

ФИЗИЧКЕ ОСОБИНЕ СОЛВАТИСАНОГ ЕЛЕКТРОНА

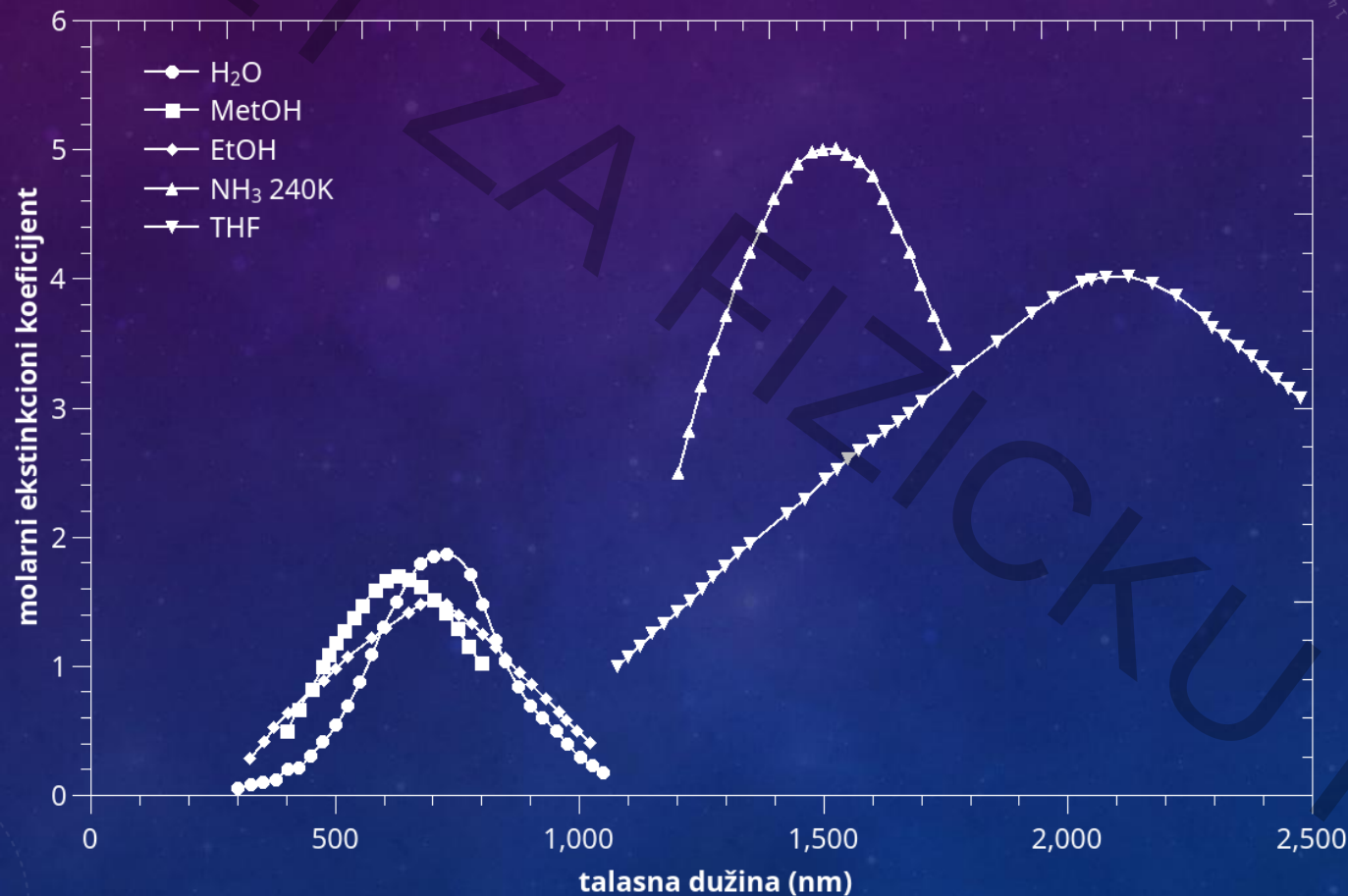
- Понашање зависи од више фактора – температуре, притиска и првенствено врсте растварача.
- Формирање солватисаног електрона утиче на **повећање запремине раствора** (амонијачни раствор алкалних метала) које је веће него у случају растварања “обичних” соли.
- На основу једноставних експеримената утврђено је да e_{NH_3} има радијус 0,18 nm (прецизно измерени радијус шупљине је 0,3 nm).
- **Наелектрисање јединично** – доказано проучавањем кинетике реакција редукујућих врста награђених као последица радиолизе индуковане гама зрачењем

МОБИЛНОСТ СОЛВАТИСАНОГ ЕЛЕКТРОНА

- Мерење мобилности кондуктометријски e_{solv} у поларним течностима је тешко изводљиво због њихове својствене проводљивости. Посредно се могу одређивати преко константи брзина реакција у којима учествују. Незнатно виша од мобилности осталих јона
- Мерења у неполарним растварачима указују да је мобилност e_{solv} $10^2 - 10^5$ пута већа него за остале јоне у истим течностима
- За алифатичне угљоводонике, мобилност опада са порастом дужине ланца, а расте са порастом гранања ланца
- Са порастом вискозности опада што указује да се транспорт e_{solv} одвија простом дифузијом.

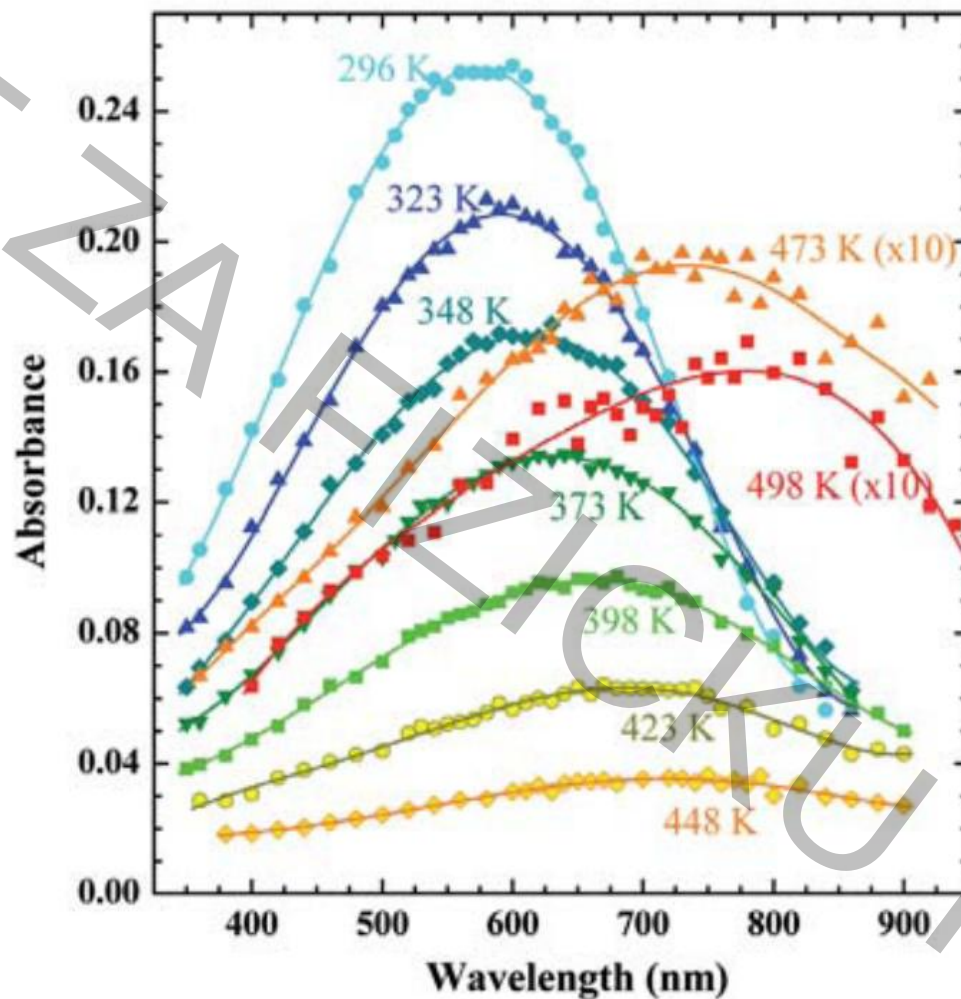
ОПТИЧКА АПСОРПЦИЈА СОЛВАТИСАНОГ ЕЛЕКТРОНА

- Мерења апсорпционих спектра после пулсне радиолизе



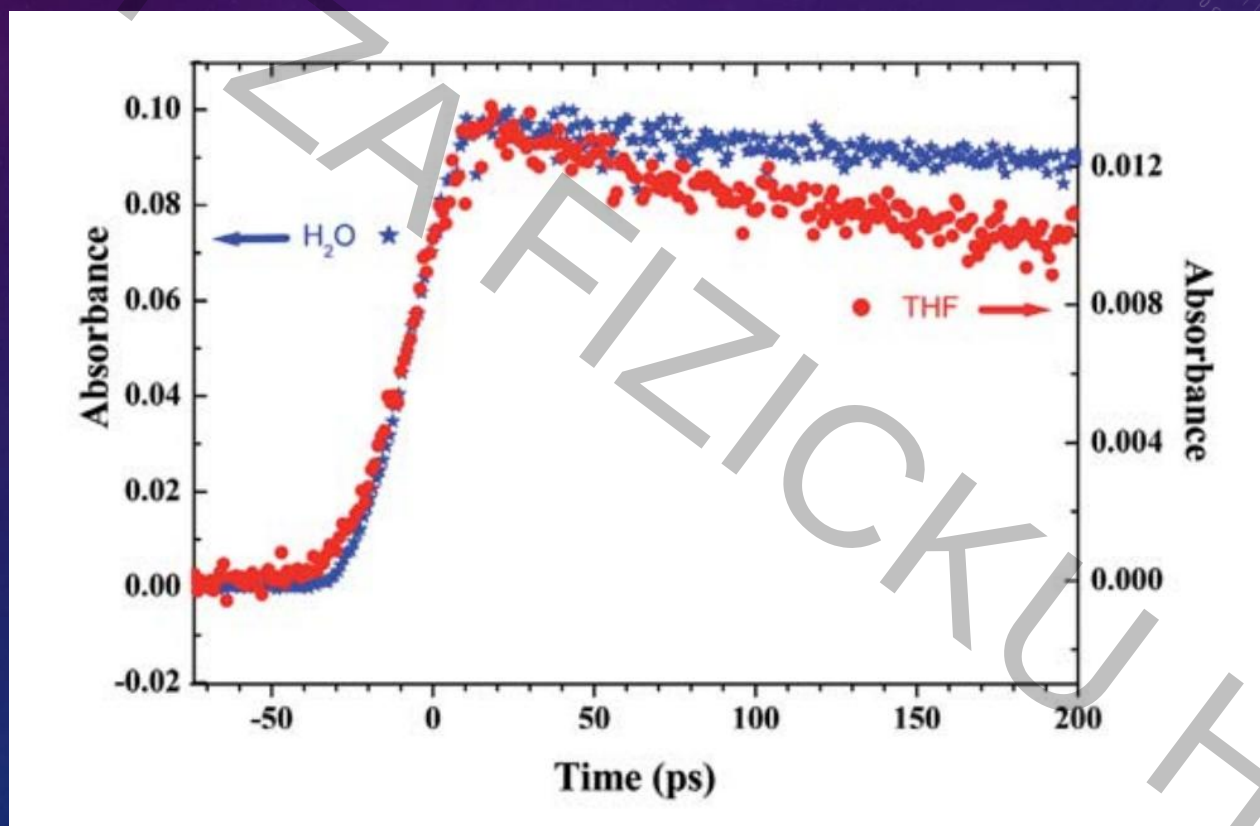
УТИЦАЈ Р И Т НА ОПТИЧКУ АПСОРПЦИЈУ E_{SOL}^-

- $P \uparrow \lambda \downarrow$
- $T \uparrow \lambda$



РЕАКТИВНОСТ E_{SOL}^-

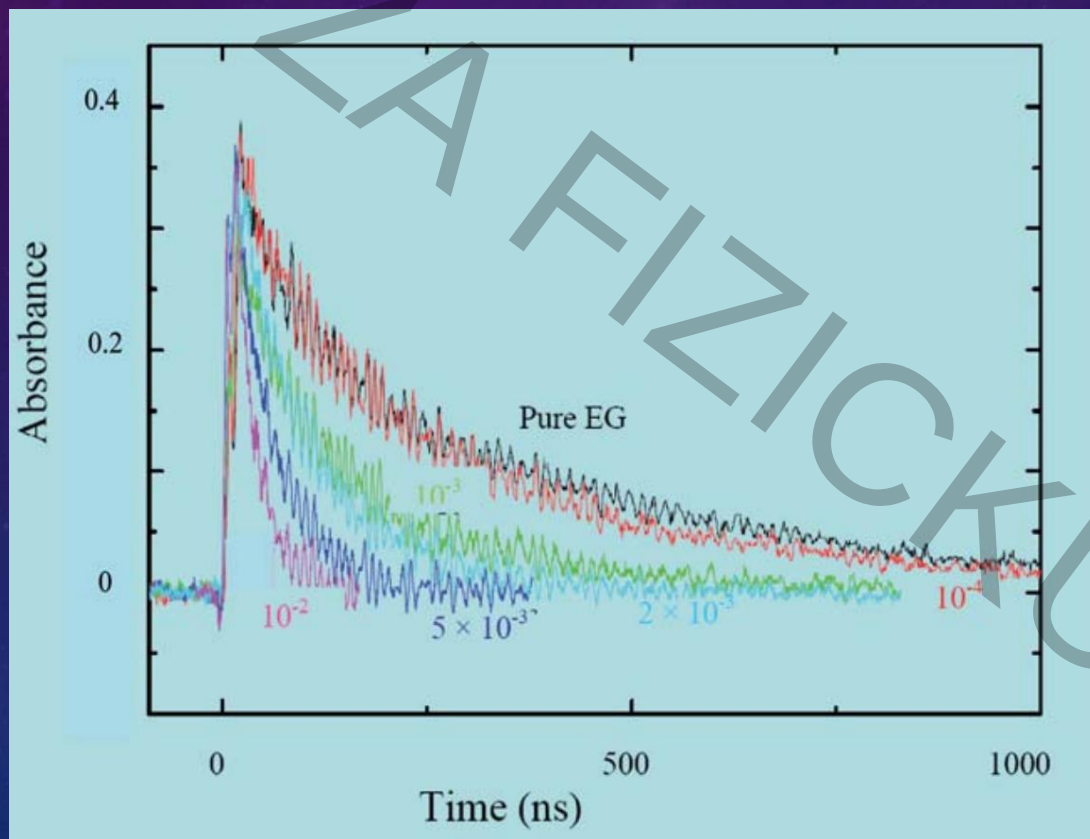
- Рекомбинација са партнером из јонског пара, ретка у поларним медијумима, честа у неполарним.



ИНТЕРАКЦИЈА РАСТВОРКА И E_{SOL}^-

- Кинетика реакције се прати преко промена у апсорбанцији

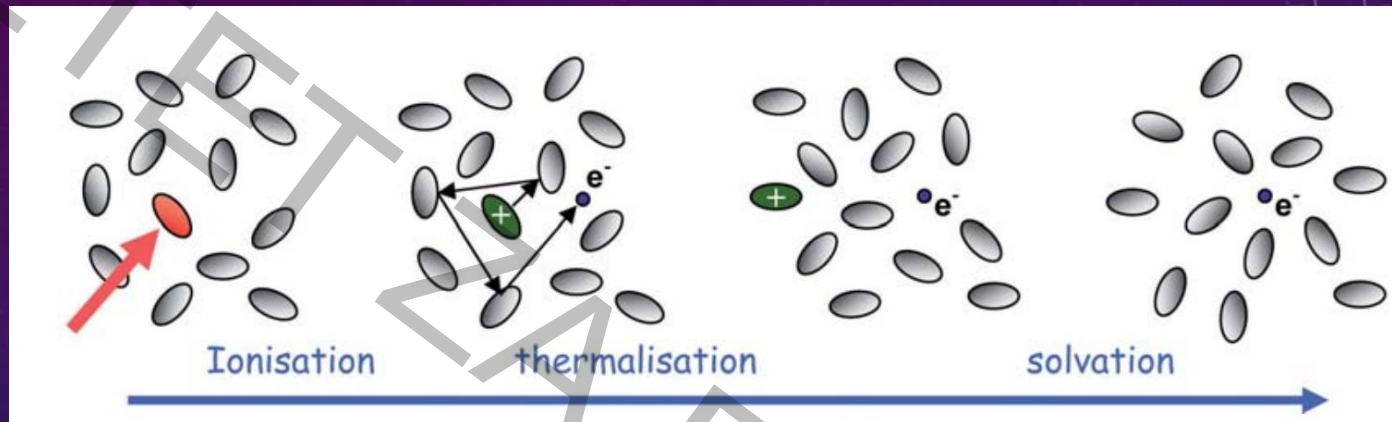
Етан 1,2 диол



Различите концентрације Ag^+

Није изводљиво са алкалним и земноалкалним металима

ДИНАМИКА СОЛВАТАЦИЈЕ E_{SOL}



Експерименти базирани на фотолизи помоћу фемтосекундног ласера и снимање спектра e_{solv} на различитим временима од озрачивања указали су да постоји њихова еволуција од виших ка нижим таласним дужинама

Објашњења:

Постојање прекурсора са различитим апсорпционим спектрима
Континуирана еволуција спектра која указује да се e_{solv} услед реоријентације молекула растварача на неки начин “хлади”.

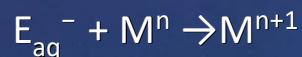
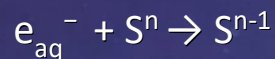
ДОБИЈАЊЕ СЕКУНДАРНИХ РАДИКАЛА

- Због примена у хемији примарно створене радикале је потребно превести у друге (потребни оксидациони или редукциони услови у реакционој смеши):
 - Интерковерзија примарних радикала у једну радикалску врсту
 - Конверзија свих примарних радикала у један секундарни радикал
 - Уклањање нежељених примарних радикала у реакцијама које као производ даје слабо реактиван радикал

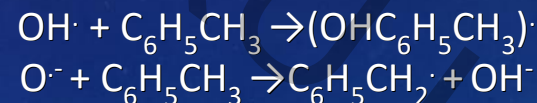
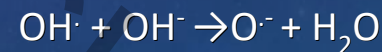
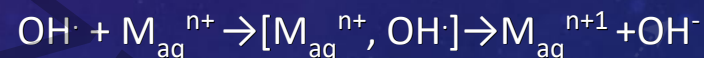
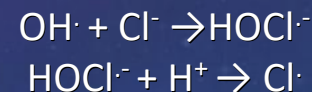
РЕАКТИВНОСТ ПРИМАРНИХ ПРОДУКАТА РАДИОЛИЗЕ ВОДЕ



$$E_0 = -2,87 \text{ V}$$



$$E_0 = 1,92 \text{ V}$$



Неселективан при абстраковању водоника из
алифатичних једињења

РЕАКТИВНОСТ ПРИМАРНО СТОВРЕНИХ РАДИКАЛА

Оксидациони услови (средина)

Конверзија e_{aq}^- у $OH^\cdot$



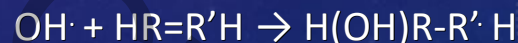
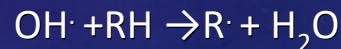
Редукциони услови (средина)

Конверзија у $CO_2^{\cdot-}$



Конверзија $OH^\cdot$ у селективније неорганске радикале $Br_2^{\cdot-}$, $I_2^{\cdot-}$, ...

Конверзија $OH^\cdot$ у органске радикале



Конверзија e_{aq}^- радикале који су у неутралној средини јаче окс. средство од $OH^\cdot$ радикала

Конверзија e_{aq}^- у органске радикале

