

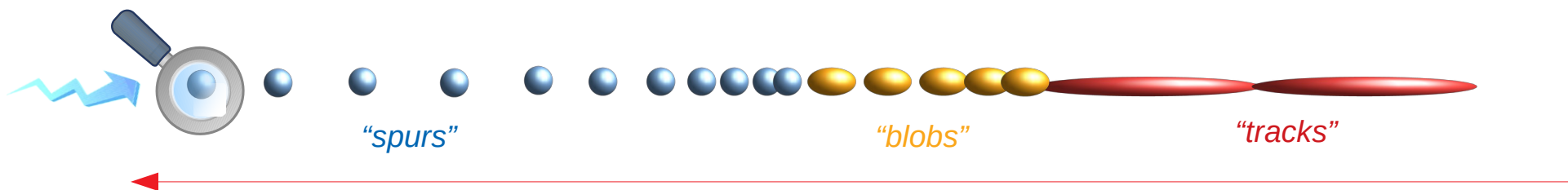
The background of the slide is a close-up photograph of numerous water droplets of various sizes on a smooth, light blue surface. The droplets are in sharp focus in the foreground, showing their spherical shape and reflections, while the background is softly blurred. The overall color palette is a range of blues, from deep navy at the top to a lighter, almost white blue at the bottom.

РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА ВОДЕ И ОСТАЛИХ РАСТВАРАЧА

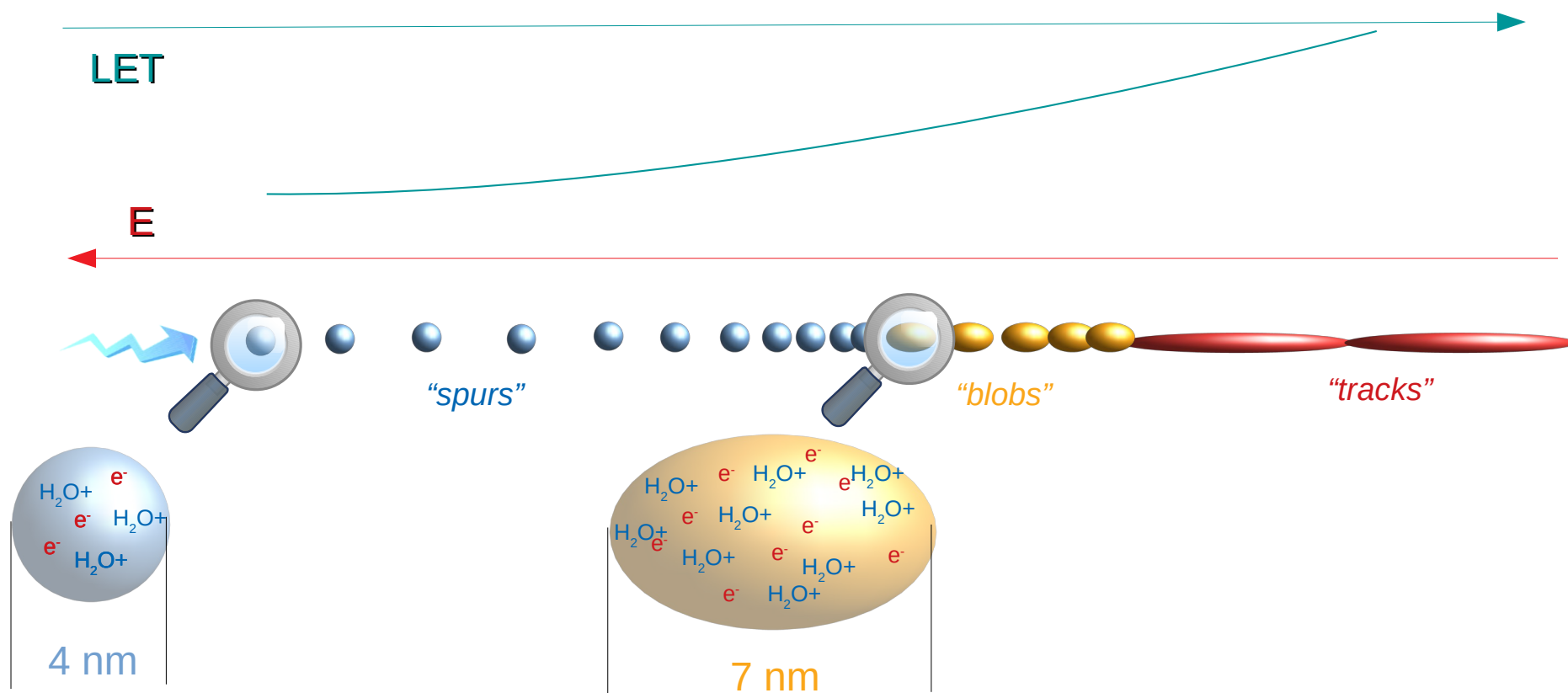
Радијациона хемија и физика

Иницијални процеси апсорпције енергије зрачења

- Иницијални догађај $M \xrightarrow{\text{radiation}} M^{\bullet+} + e^-$
- 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!



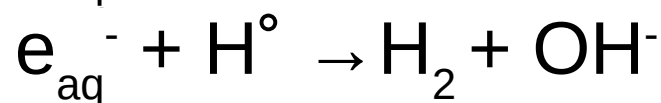
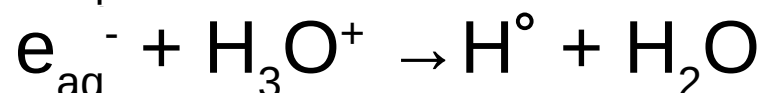
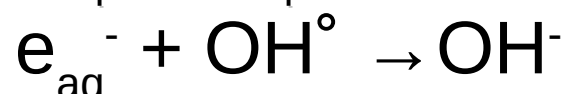
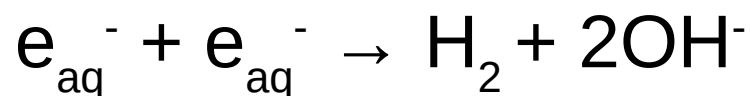
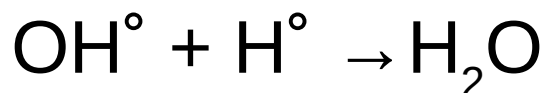
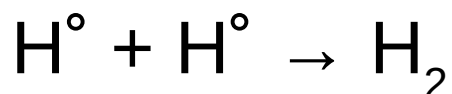
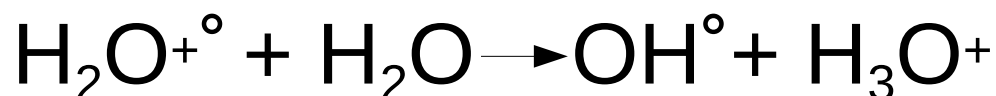
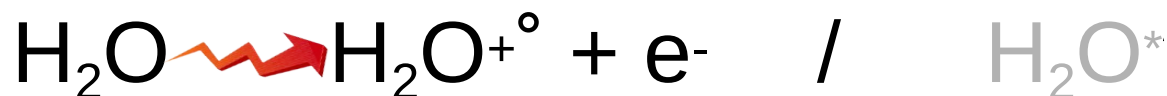
LET, spurs, blobs & tracks



Радијациона хемија воде

Нехомогена кинетика

in spur



+ реакције са раствором/хватачем

t

10^{-16}

10^{-14}

10^{-13}

10^{-12}

10^{-7}

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^+

-



Радијациона хемија воде vs оргaнских раствора

- Иницијални догађај је јонизација растварача
- Које ће се реакције одвијати након инцијалне зависи од судбине солватисаног електрона.
 - Вероватноћа да термализовани солватисани електрон избегне рекомбинацију

$$p \sim e^{-r_c/r}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}: \epsilon_r &= 78,5 \\ T &= 298 \text{ K} \\ r_c &= 0,7 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$r_c = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$$

$$\begin{aligned} \text{бензен: } \epsilon_r &= 2 \\ T &= 298 \text{ K} \\ r_c &= 30 \text{ nm} \end{aligned}$$

- Много вероватнија рекомбинација у органским с. (већи радијациони принос “слободних” јона)

Реактивност примарних продуката радиолизе воде

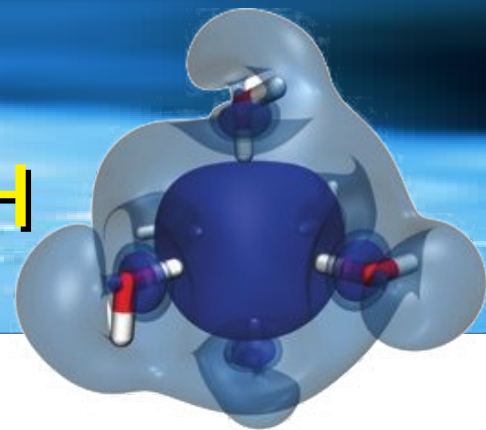
e_{aq}^-	$OH^\bullet$
$E_0 = -2,87 \text{ V}$	$E_0 = 1,92 \text{ V}$
$e_{aq}^- + S^n \rightarrow S^{n-1}$	$OH^\bullet + Cl^- \rightarrow HOCl^\bullet$ $HOCl^\bullet + H^+ \rightarrow Cl^\bullet$
$e_{aq}^- + RX \rightarrow R^\bullet + X^-$	$OH^\bullet + M_{aq}^{n+} \rightarrow [M_{aq}^{n+}, OH^\bullet] \rightarrow M_{aq}^{n+1} + OH^-$
$e_{aq}^- + M^n \rightarrow M^{n+1}$	$OH^\bullet + OH^- \rightarrow O^{\bullet-} + H_2O$
	$OH^\bullet + C_6H_5CH_3 \rightarrow (OH C_6H_5CH_3)^\bullet$ $O^{\bullet-} + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2^\bullet + OH^-$
	Неселективан при абстраковању водоника из алифатичних једињења

Добијање секундарних радикала

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

Оксидациони услови (средина)	Редукциони услови (средина)
Конверзија e_{aq}^- у $OH^\bullet$ $e_{aq}^- + N_2O \rightarrow N_2 + O^{\bullet-} \quad (r.ht. = 15 \text{ ns})$ $O^{\bullet-} + H_2O \rightarrow OH^- + OH^\bullet \quad (r.ht. = 7 \text{ ns})$	Конверзија у $CO_2^{\bullet-}$ $OH^\bullet + HCOO^- \rightarrow H_2O/H_2 + CO_2^{\bullet-}$
Конверзија $OH^\bullet$ у селективније неорганске радикале $Br_2^{\bullet-}$, $I_2^{\bullet-}$, ...	Конверзија $OH^\bullet$ у органске радикале $OH^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + H_2O$ $OH^\bullet + BCH_3 \rightarrow (BCH_3)^\bullet$ $OH^\bullet + HR= R'H \rightarrow H(OH)R-R'^\bullet H$
Конверзија e_{aq}^- радикале који су у неутралној средини јаче окс. средство од $OH^\bullet$ радикала $e_{aq}^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \quad (2,4 \text{ vs } 1,7 \text{ V})$	Конверзија e_{aq}^- у органске радикале $E_{aq}^- + RX \rightarrow R^\bullet + X^-$

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 проводљивост већу од осталих анјона, невезано 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

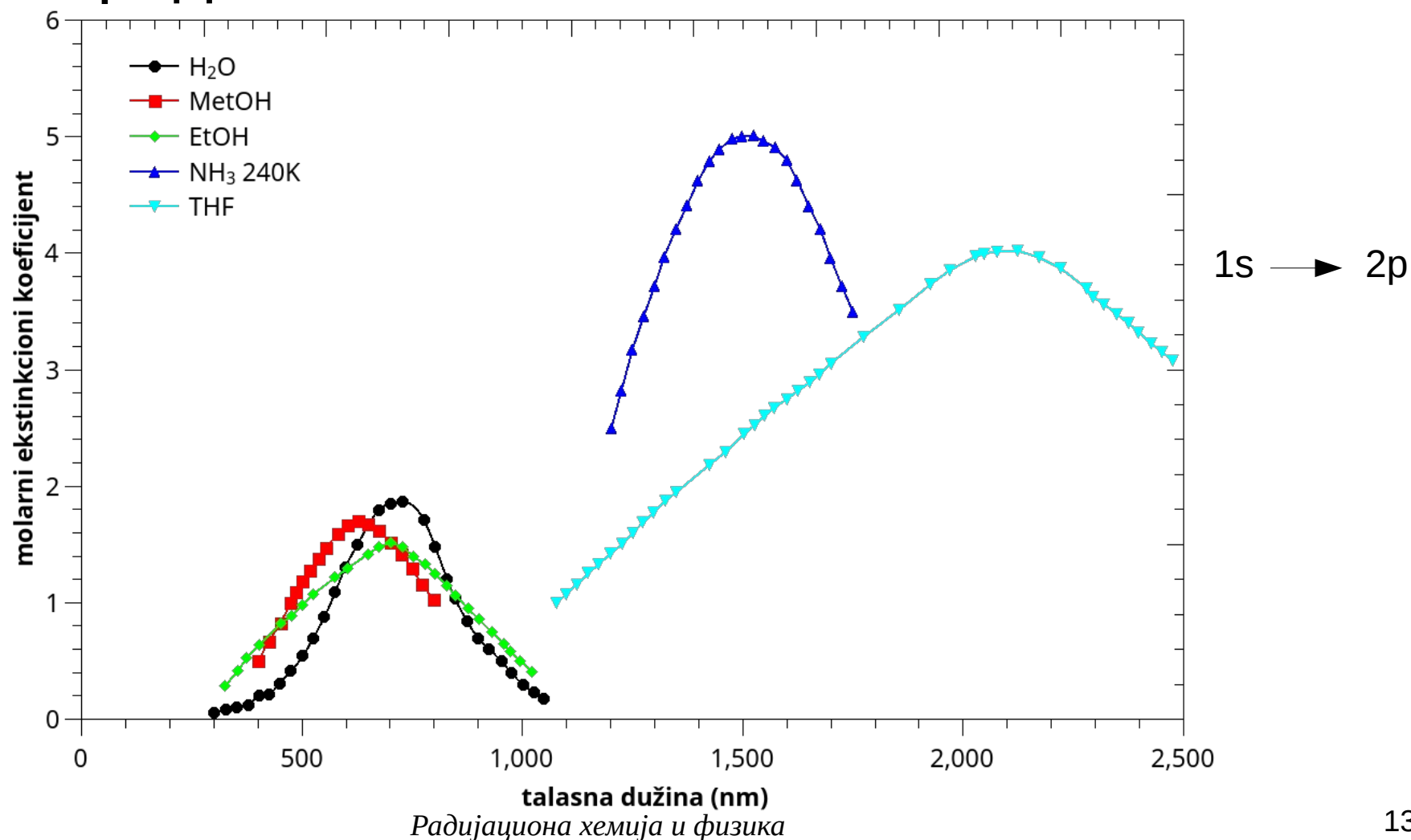
- Понашање зависи од више фактора – температуре, притиска и првенствено врсте растварача.
- Формирање солватисаног електрона утиче на **повећање запремине раствора** (амонијачни раствор алкалних метала) које је веће него у случају растварања “обичних” соли.
- На основу једноставних експеримената утврђено 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.

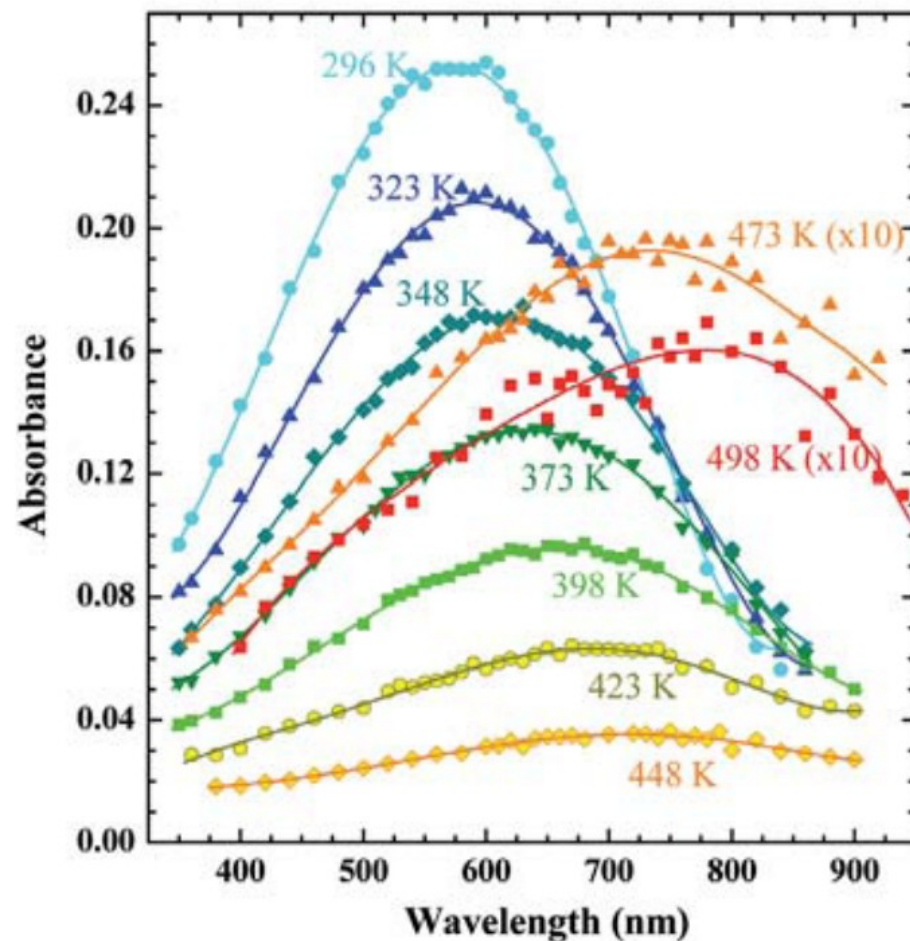
Оптичка апсорпција e_{sol}^-

- Мерења апсорпционих спектра после пулсне радиолизе



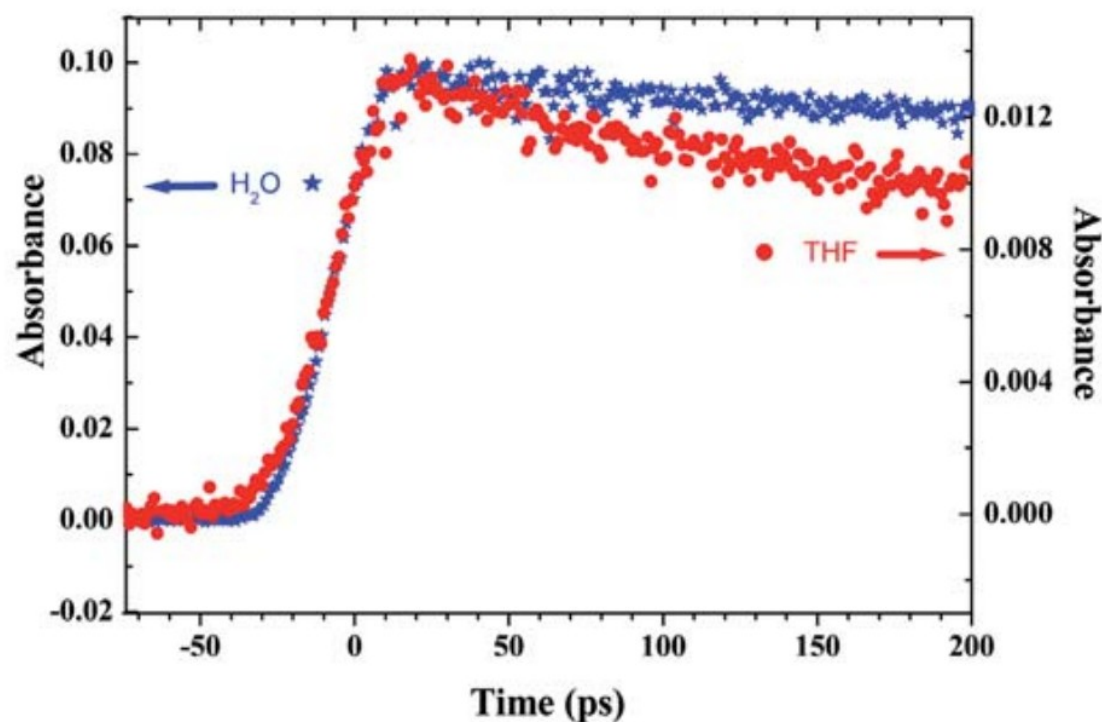
Утицај Р и Т на оптичку апсорпцију ϵ_{sol}^-

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



Реактивност e_{sol}^-

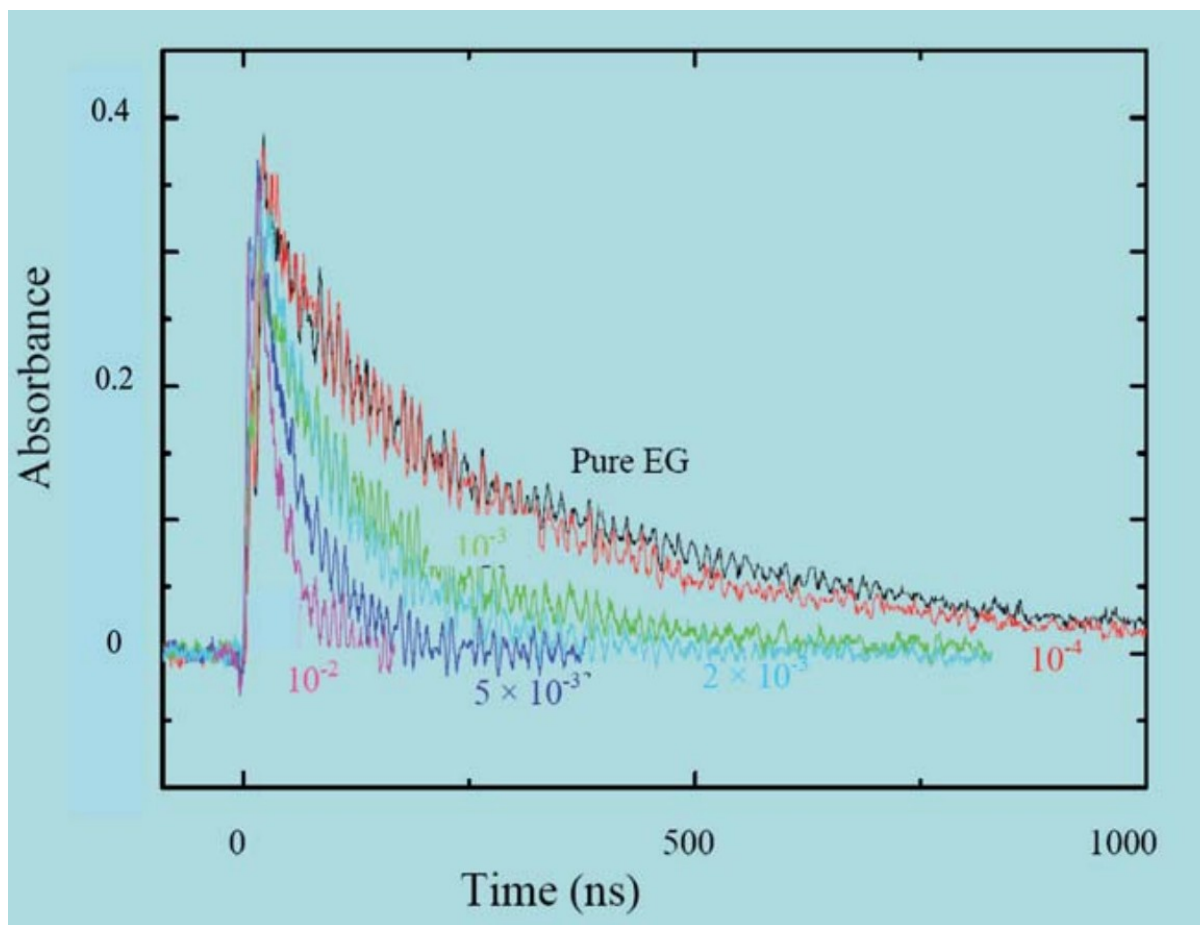
- Рекомбинација са партнером из јонског пара, ретка у поларним медијумима, честа у неполарним.



Интеракција раствора и e_{sol}^-

- Кинетика реакције се парти преко промена у апсорбанцији

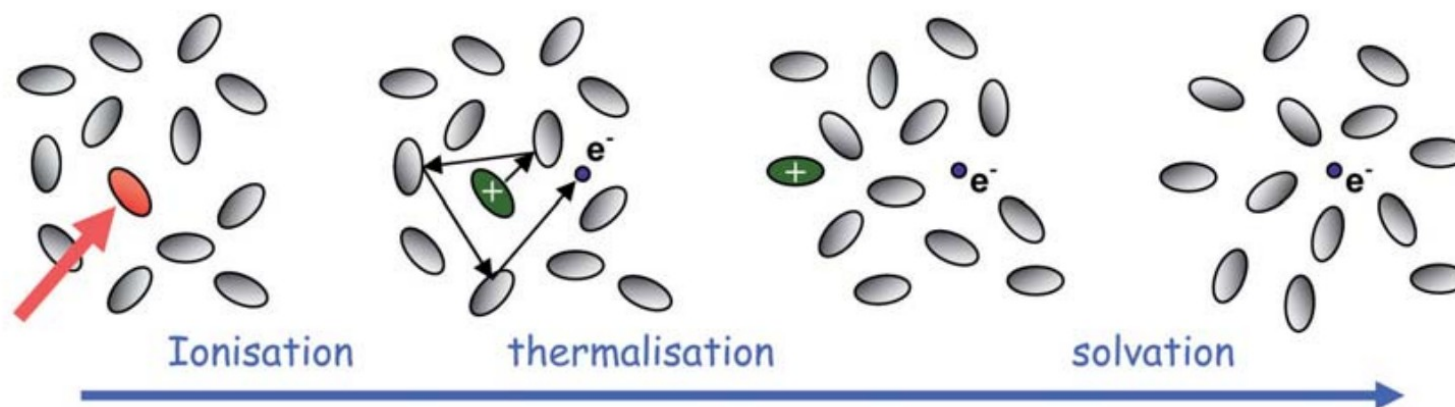
Етан 1,2 диол



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}^- улед реоријентације молекула растварача на неки начин “хлади”.

