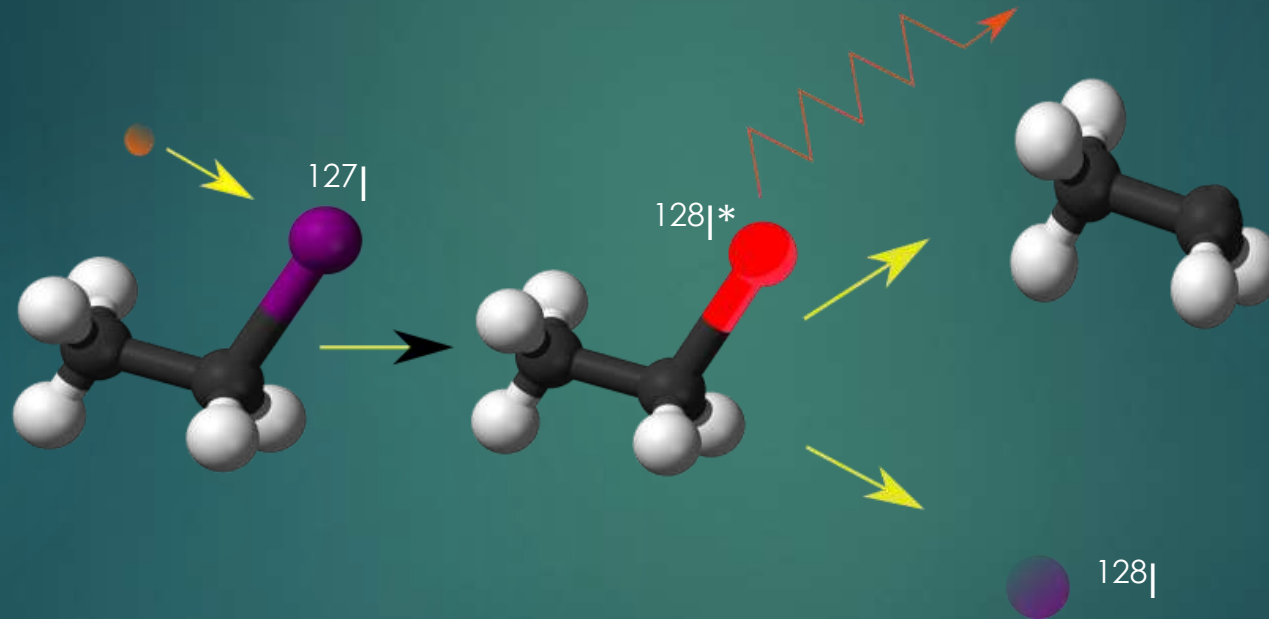




Хемија врућих атома

- ▶ 1904. Brooks&Rutherford – откриће uzmaка jезгра потомка при радиоактивном распаду
- ▶ Hahn&Meitner (1909.) сепарација ^{210}I
- ▶ 1934. Szillard&Chalmers реакција бомбардовања етил јодида са неутронима



- ▶ Ова реакција је представљала зачетак хемије врућих атома

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



- ▶ 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 KMnO_4 неутронима – „добијени радионуклид поново улази у једињење“

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 ${}^7\text{Li}(n, \alpha) {}^3\text{H}$

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

За реакцију (n,p)

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

- ▶ За (n,γ) реакцију

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

- ▶ Енергија узмака се предаје молекулу и распоређује са на кинетичку енергију 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

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

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

$$E(\text{H}) = \frac{M_{\text{H}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{I}}} E_{\text{R}} = 0,0078 E_{\text{R}}$$

Како је максимална енергија кванта у реакцији $^{127}\text{I}(\text{n},\gamma) ^{128}\text{I}$ 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (35 :1)

- ▶ Уколико реадрионуклид 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

$$I_p = \frac{m_e v_R^2}{M}$$

- ▶ Уколико поред β 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

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

- ▶ Док је ретенција дата као

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

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

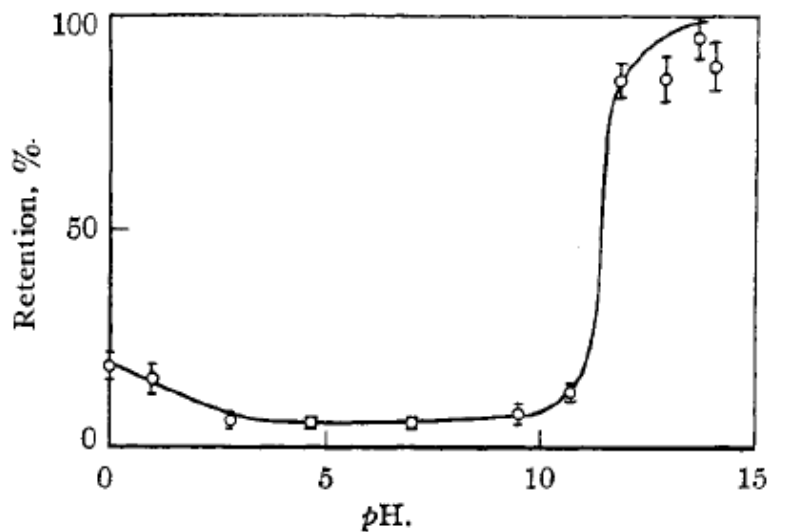
Пример: изопропил хлорид $(^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl})$

	<i>i</i> -C ₃ H ₇ Cl	
	Gaseous	Liquid
Total organic yield	8.9	20.2
CH ₃ Cl	1.23	2.79
CH ₂ CHCl	1.03	1.09
CH ₃ CH ₂ Cl	0.11	0.50
CH ₃ CClCH ₂	0.22	0.46
CH ₃ CHClCH ₃	2.32	6.75
<i>cis</i> -CH ₃ CHClCH ₃	0.19	0.30
CH ₂ Cl ₂	0.52	0.93
CH ₂ ClCHCH ₂	0.27	0.61
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	0.14	0.73
CH ₃ CHCl ₂	0.21	0.93
CH ₃ CH ₂ CHClCH ₃		
CH ₃ CCl ₂ CH ₃	0.42	0.91
CH ₂ ClCH ₂ Cl		
CH ₃ CH ₂ CHCl ₂	0.84	3.45
CH ₂ ClCH ₂ CH ₂ Cl		
Others	1.34	1.39

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

▶ Пример 2. $^{55}\text{KMnO}_4$ (n,γ)

- ▶ као резултат узмака један или више атома кисеоника заједно са ^{56}Mn напуштају молекул KMn^*O_4 . У неутралним или киселим растворима формира се Mn^*O_2
- ▶ у присуству вишка MnO_4^- доћи ће до поновног формирања Mn^*O_4^- 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^+ , $\text{Mn}^*\text{O}_2^{+3}$, 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 $\text{Mn}^*\text{O}_3^+ + \text{MnO}_4^- = \text{MnO}_3^+ + \text{Mn}^*\text{O}_4^-$ seems to be able to compete with the oxidation reaction.

Irradiated compound	Nuclear reaction	Yield [%]	Retention [%]
CH ₃ CH ₂ I	$^{127}\text{I}(\text{n}, \gamma)^{128}\text{I}$	54	46
LiIO ₃		34	66
NaIO ₃		33	67
KIO ₃		33	67
NH ₄ IO ₃		78	22
CH ₂ Br ₂	$^{81}\text{Br}(\text{n}, \gamma)^{82}\text{Br}$	57	43
CHBr ₃		53	47
NaBrO ₃		90	10
KBrO ₃		91	9
C ₆ H ₅ Cl	$^{37}\text{Cl}(\text{n}, \gamma)^{38}\text{Cl}$	65	35
NaClO ₃		98	2
Li ₂ CrO ₄	$^{50}\text{Cr}(\text{n}, \gamma)^{51}\text{Cr}$	34	66
Na ₂ CrO ₄		26	74
Na ₂ Cr ₂ O ₇		20	80
K ₂ CrO ₄		39	61
K ₂ Cr ₂ O ₇		10	90
(NH ₄) ₂ CrO ₄		82	18
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇		68	32
LiMnO ₄	$^{55}\text{Mn}(\text{n}, \gamma)^{56}\text{Mn}$	91	9
NaMnO ₄		91	9
KMnO ₄		77	23
Na ₃ PO ₄	$^{31}\text{P}(\text{n}, \gamma)^{32}\text{P}$	50	50
Na ₂ HPO ₄		55	45
Na ₄ P ₂ O ₇		42	58
Na ₃ AsO ₃	$^{75}\text{As}(\text{n}, \gamma)^{76}\text{As}$	10	90
Na ₂ HAsO ₄		40	60