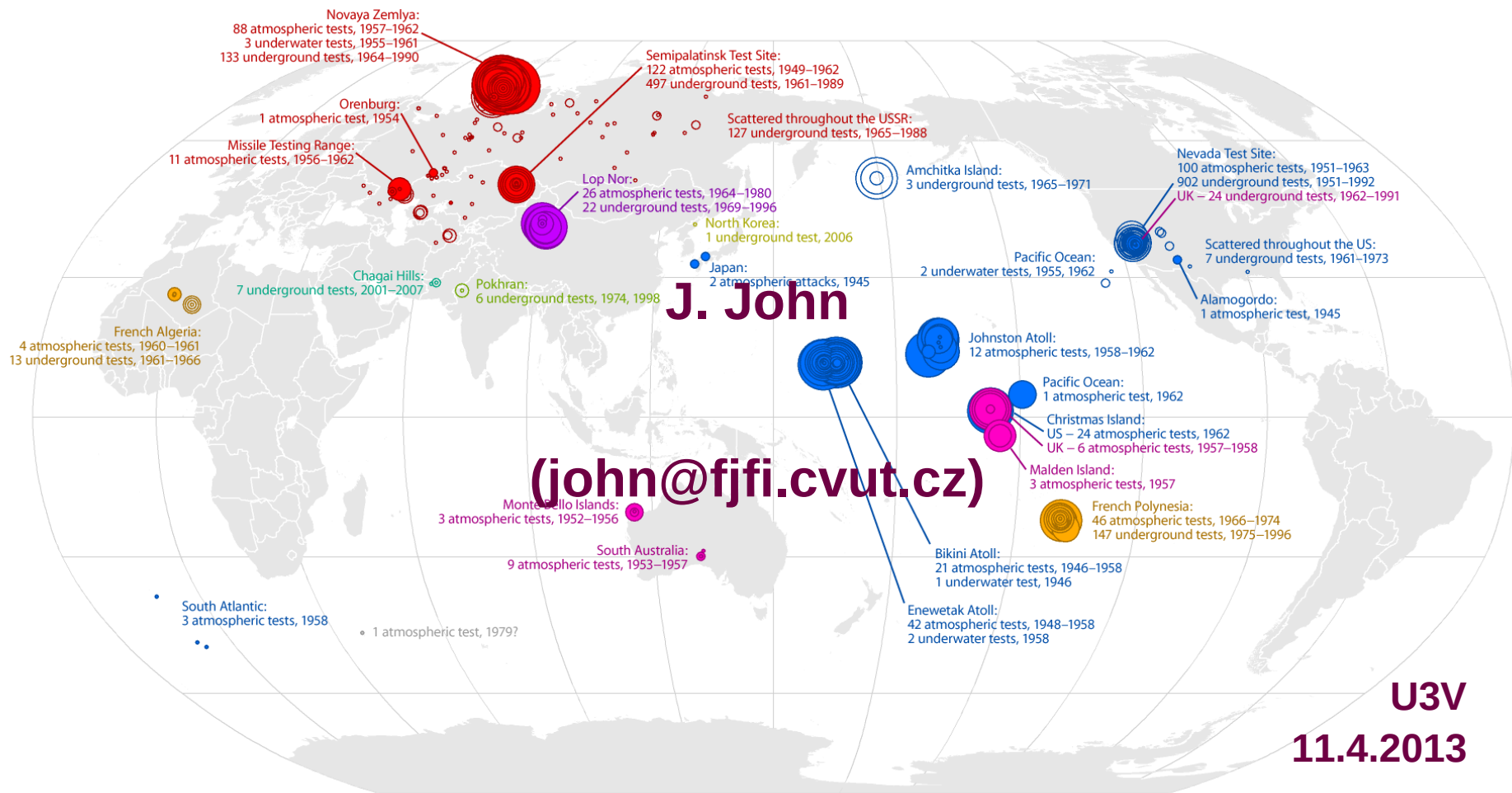


JADERNÁ CHEMIE

včera, dnes a zítra



U3V

11.4.2013

Obsah

Část 1

- ❖ **Pravěk**
 - ❖ Objev radioaktivity
- ❖ **Starověk**
 - ❖ Objevy radioaktivních prvků v přírodě
 - ❖ Výroba radia v Jáchymově
- ❖ **Vsuvka: Pojmy a definice**
- ❖ **Středověk**
 - ❖ Objev štěpení
 - ❖ Plutonium

Část 2

- ❖ **Novověk**
 - ❖ Kompletování Mendělejevovy tabulky
 - ❖ Aplikace – jaderná energie, zbraně, analytika....
- ❖ **Současnost a budoucnost**
 - ❖ Supertěžké elementy
 - ❖ Separace pro transmutaci
 - ❖ Datování
 - ❖ Radionuklidové zdroje elektřiny
 - ❖ Radiofarmaceutická chemie
 - ❖ Jaderná chemie v České republice

Pravěk: Objev radioaktivity



(Antoine) Henri Becquerel
(1852 – 1908)
Foto 1896

1896 při zkoumání fluorescence uranových solí objevil přirozenou radioaktivitu.

V roce 1903 získal Nobelovu cenu za fyziku společně s Curie-ovými.

Akademik František Běhounek
(1898 – 1973)

[Behounek_Uran.mp4](#)

Starověk: Objev polonia a radia

Předpověď: Mendělejev.

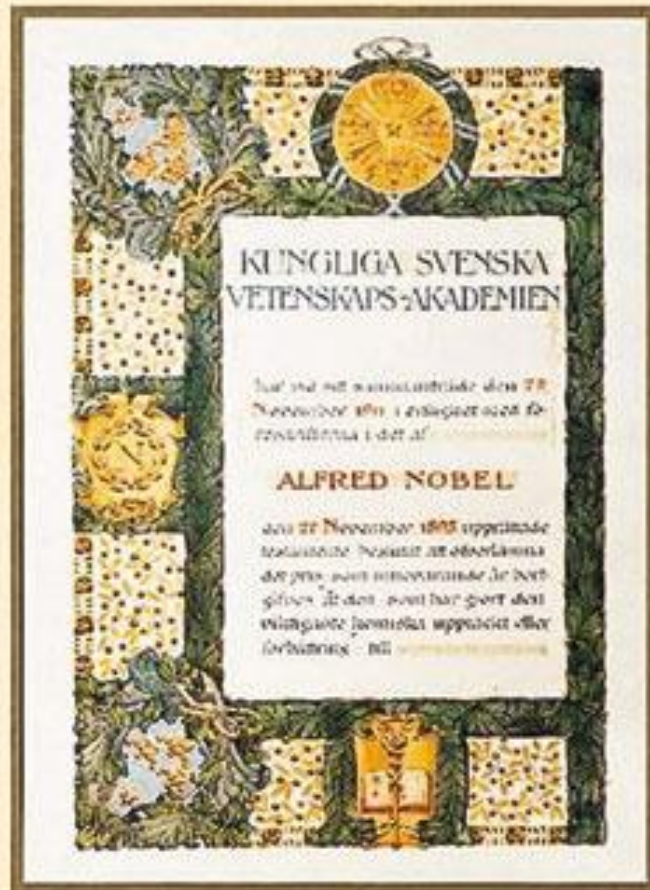
Objev 1898 (Marie Curie-Skłodowska) – smolinec z Jáchymova, „uranové zbytky“ – první RAO (TENORM)



Objev polonia a radia

2 x Nobelova cena:

- **1903 – fyzika (Pierre Curie, Henri Becquerel)**
- **1911 – chemie (izolace čistého radia)**



Objet polonia a radia

20. Decembre

Dosage du chlore dans le chlorure
actif $a = 227$

Creuset — 12.5447
Creuset + matière — 12.9816

Chlorure — 0.4370 5.2166
5.2157

Sube + AgCl — 5.2166
Sube — 4.6178

AgCl = $\frac{0.5988}{0.5988} = 0.5988$
 $Cl = 0.1481$ $M = 0.2890$
 P $m = 138.7$

Sèche à l'étuve — 12.8925
12.886
 Sèche plus fort — 12.8865
 Creuset — 12.5445
 + matière — 0.3420

5.3154

Sube + AgCl — 5.3154
 Sube — 4.8563
 0.4591

$Cl = 0.1136$ $M = 0.2284$
 $m = 142.8$



M. Curie

Objev polonia a radia



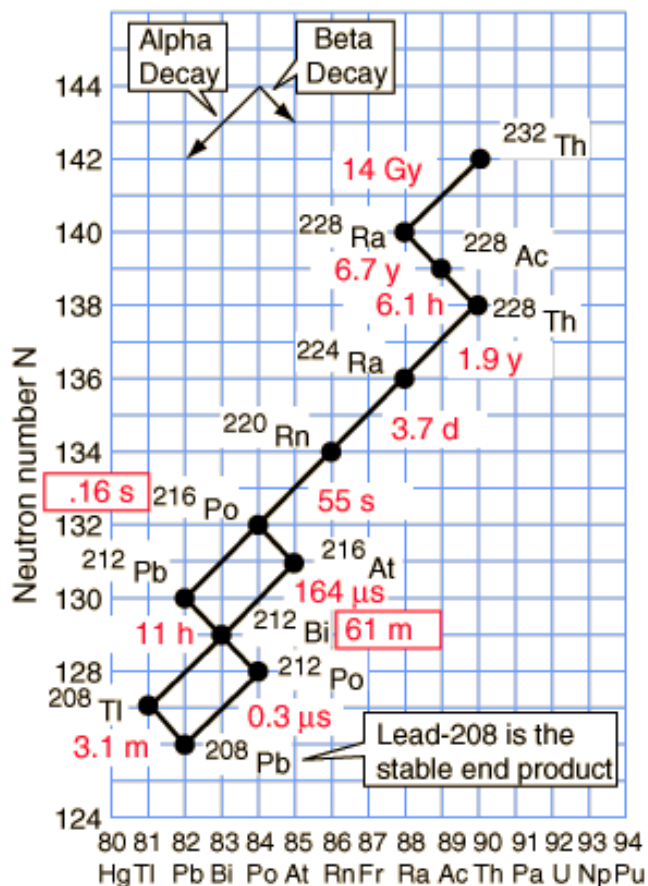
Přírodní radionuklidy

Primordiální, členy přeměnových řad, kosmogenní (^{14}C , ^3H)

The Thorium-232 Decay Series

- ☐ ^{235}U Series
- ☒ ^{232}Th Series
- ☐ ^{238}U Series
- ☐ ^{237}Np Series

The four natural radioactive series



Nuklid	%	Rozpad	$T_{1/2}$ (let)
^{40}K	0,0119	β^- , EZ	$1,3 \cdot 10^9$
^{48}Ca	0,187	$\beta^- \beta^-$	$4,3 \cdot 10^{19}$
^{76}Ge	7,83	$\beta^- \beta^-$	$1,8 \cdot 10^{21}$
^{87}Rb	27,85	β^-	$5 \cdot 10^{10}$
^{100}Mo	9,67	$\beta^- \beta^-$	$8,5 \cdot 10^{18}$
^{115}In	95,67	β^-	$6 \cdot 10^{14}$
^{128}Te	31,74	$\beta^- \beta^-$	$2,2 \cdot 10^{24}$
^{130}Te	34,08	β^-	$7,9 \cdot 10^{20}$
^{138}La	0,089	β^- , EZ	$1 \cdot 10^{11}$
^{147}Sm	15,07	α	$1,3 \cdot 10^{11}$
^{176}Lu	2,60	β^- , EZ	$3,9 \cdot 10^9$
^{187}Re	62,93	β^-	$4,1 \cdot 10^9$
^{209}Bi	100	α	$1,9 \cdot 10^{19}$

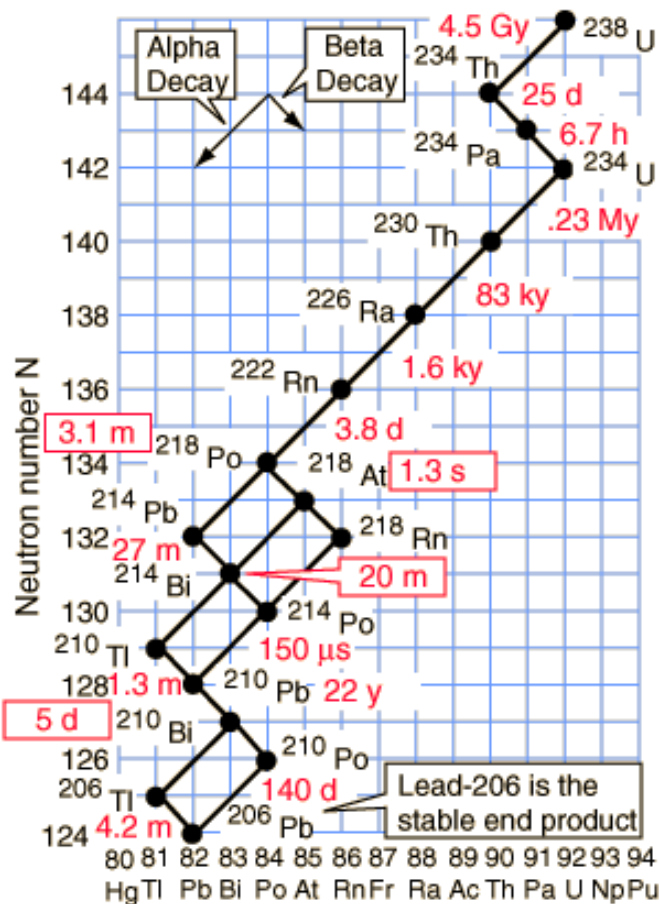
Přírodní radionuklidy

Izotopy uranu

The Uranium-238 Decay Series

- ☐ ^{235}U Series
- ☐ ^{232}Th Series
- ☒ ^{238}U Series
- ☐ ^{237}Np Series

The four natural radioactive series



Boxed values for half-life are for multiple decay paths

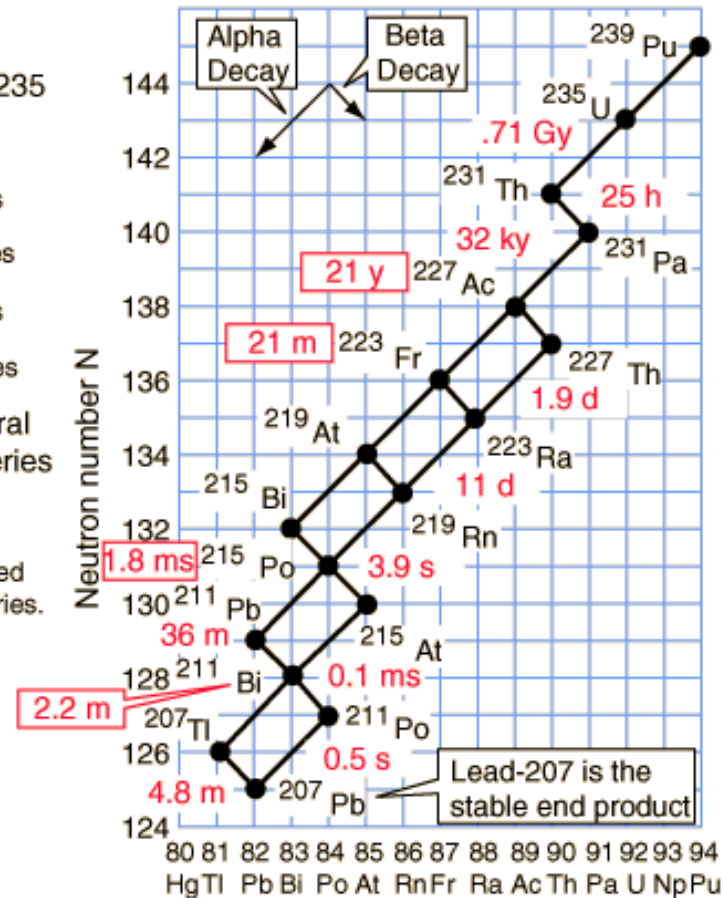
The Uranium-235 Decay Series

- ☒ ^{235}U Series
- ☐ ^{232}Th Series
- ☐ ^{238}U Series
- ☐ ^{237}Np Series

The four natural radioactive series

This series is traditionally called the Actinium series.

Boxed values for half-life are for multiple decay paths



Přírodní radionuklidy

- Celkem v přírodě cca 70 radionuklidů
- 70 kg “reference man”:
 - 4400 Bq ^{40}K
 - 3600 Bq ^{14}C
- Příjem stravou:
 - 40 mBq/den ^{238}U , ^{226}Ra , a ^{210}Po
 - Potraviny bohaté na draslík – banány!
- Aktivita ve vzduchu:
 - ~ 6 mBq/L ^{222}Rn
- Zemská kůra:
 - ~10 ppm Th a ~4 ppm U.
- Dominantní část vnitřního tepla Země je dána příspěvkem radioaktivních přeměn U, Th, a K

Výroba radia v Jáchymově

I.A		88 Ra																VIII.A																	
1	H																	II.A		III.A		IV.A	V.A	VI.A	VII.A	2	He								
3	Li	4	Be									5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne												
11	Na	12	Mg	VII.B								I.B		II.B		13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar								
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba		<i>Ln</i>	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Ti	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra		<i>An</i>	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Uut	114	Fl	115	Uup	116	Lv	117	Uus	118	Uuo

Lanthan(o)idy

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Aktin(o)idy

■ Umělé cisuranové (mimo řady)

■ Cisuranové / „Přírodní“

■ Transuranové

■ Transaktin(o)idy

Výroba radia v Jáchymově

Do poloviny 20. století jediný prakticky využitelný zářič
1 g ^{226}Ra obsažen v 3 000 kg uranu

1908 – 1913 7,3 g

1908 – 1940 ~ 100 g

[Radium_vyroba.mp4](#)



Téměř do současnosti – brachyterapie



1 mgr. zuiver Radium-Bromide, gegarandeerd gehalte van 90 % tegen marktprijs (momenteel f 220)
De huurprijs van 1 mgr. Radium per maand bedraagt f 16.50 *vrijblijvend*
Het vervaardigen van alle soorten Radium-paraferaten geschiedt in den kortst
mogelijken tijd.

1 Kistje Radium-Schlamm voor het bereiden van	5 KG. aangemaakte Schlamm	f	2.50
1 " "	" " " " " "	"	1.50
Bij groote hoeveelheden (voor Ziekenhuizen en Sanatoria):			
1 Zak, voor het bereiden van	75 KG. aangemaakte Schlamm	"	25.—
" "	" " " " " "	"	40.—

1 Compres A (voor vinger en polsgewricht, grootte 12 X 15 cM).	1.—
1 Carton, inhoudende 5 Compresen A.	4.50
1 Compres B (voor elleboog, knie en enkel, grootte 24 X 15 cM).	2.—
1 Carton, inhoudende 5 Compresen B.	8.75
1 Compres C (voor rug, schouder enz., grootte 36 X 15 cM).	3.—
1 Carton, inhoudende 5 Compresen C.	18.—
5 Stuks Compresen D (speciaal voor oogbehandeling, grootte 7 X 10 cM).	2.50
I. Kleine bandage, voorzien van hospitaallijnen (behoorende bij Compres A)	1.50
II. Middelsort bandage, voorzien van hospitaallijnen (behoorende bij Compres B)	1.75
III. Grote bandage, " " " " " " " " " " " "	2.—

Deze Ampullen bevatten een onoplosbaar Radiumzout (ongeveer 2 cM³ vloeistof).
Iedere Ampul is voldoende voor 2 inspuitingen en wordt voornamelijk bij Kanker,
Sarkomen enz. aangewend.

1 Ampul A (ca. 0.01 mgr. Radium bevattend)	f	6.—
1 doosje à 5 ampullen.		27.—
1 Ampul B (ca. 0.05 mgr. Radium bevattend)		30.—
1 doosje à 5 ampullen.		135.—

Volgens advies van Dr. GUDZENT in 3 verschillende sterkten, opgelost in een
fysiologische oplossing van kankenzout.

De eerste sterkte. De GUDZENT worden aangewend voor de plaatselijke behandeling
van door jicht en arthritis aangedane gewrichten ter versterking van inhalatie of drinkkuur.

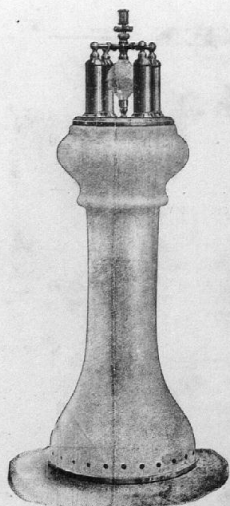
De ziektehaard en zijne omgeving wordt om den anderen dag ingespoten met 1-3
Ampullen naar gelang van de ziekte tot totaal 10-20 Ampullen.

De sterkte der Ampullen moet verband houden met de hevigheid van de ziekte en
de gevoeligheid van den patient.

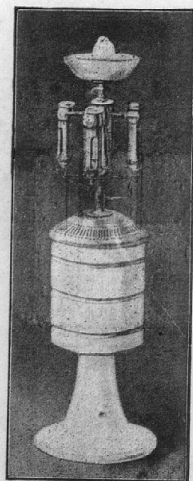
				1 st.	1 cart. à 5 st.
I.	Oplossing (activiteit)	116000 Volt	1000 Mache-eenheden	f 1.50	f 6.50
II.	"	232000 "	2000 "	" 2.50	" 10.50
III.	"	514000 "	4600 "	" 5.-	" 21.50

Klein apparaat, voor eigen gebruik, gegarandeerde radioactiviteit gedurende 10 jaren.			
Capaciteit 1000 M.E. per dag	=	1 kuren per dag	100.—
" 2000 " " "	"	" " " "	150.—
" 3000 " " "	"	" " " "	200.—

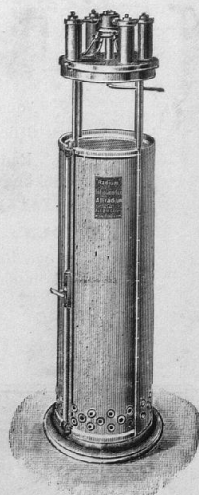
13



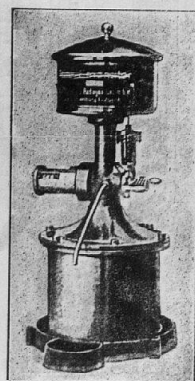
Inhalatorium voor Ziekenhuizen type A



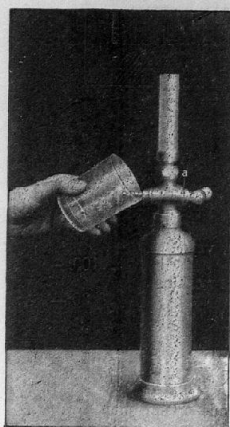
Inhalatorium voor Ziekenhuizen type B



Inhalatorium voor Ziekenhuizen type C



Drinkapparaat voor Ziekenhuizen



Drinkapparaat voor privégebruik



Inhalatieapparaat voor privégebruik



Inhalatieapparaat voor privégebruik

— RADIUM-OPLOSSINGEN —

voor Drink- en Badkuren.

I. Aqua Radium Sol. **bestendig radioactief.**

1 Carton met 3 fleschjes à 20 gr. Activiteit 116000 Volt = 1000 Mache-eenheden f 1.60

II. Radium-water, genomen uit den emanator:

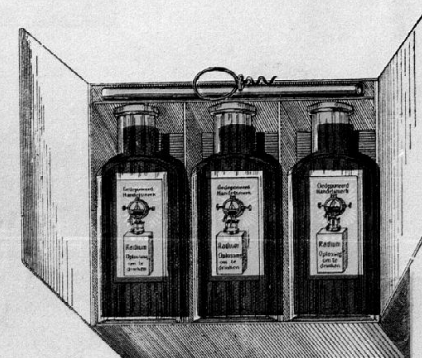
Voor een drinkkuur gedurende een maand. „ 25.—

(Het water uit den emanator moet dagelijks getapt en denzelfden dag gedronken worden).

Voor BADEN:

Aqua Rad. Sol. **eveneens bestendig radioactief.**

1 Carton à 1 flesch à 200 gr. Activiteit 350000 Volt = 3000 Mache-eenheden f 2.50



Meet-Instrumenten.

Meet-Instrument naar ENGELER en SIEVEKING met alle benodigdheden, verpakt in reiskist zijn bij ons verkrijgbaar Prijs „ 100.—
Spintariscope (Instrumenten voorzien van Loupe en Radiumwijzer, die de werking der Radiumstralen duidelijk aangeven) „ 30.—

Onderzoekingen.

Het onderzoeken van bronnen, bronbezinkels, radiumhoudende ertsen enz., wordt in ons Laboratorium of wel op de plaats zelf gedaan. Zoo werden de bronnen in Ijverdom, op de Mont Pélérin bij Vevey, Disentis in Graubünden, Römerbad in Zofingen, Aarau enz. gemeten, die gedeeltelijk zeer sterk radioactief bevonden werden.

Vsuvka: Pojmy a definice

1910 - Radiochemie

- **Obor, který využívá chemických poznatků ke studiu radioaktivity a radioaktivních látek pro výzkum v oblasti chemie.**

Jaderná chemie

- **Obor, který se zabývá vlastnostmi hmoty a jevy chemické a fyzikálně chemické povahy jejichž původcem je nebo na nichž se podílí jádro atomu a jeho přeměny a který využívá vlastností jádra a jeho projevů ke studiu a řešení chemických problémů.**
 - **Radiochemie**
 - **Chemie stabilních izotopů**
 - **Radiační chemie (chemické účinky jaderného záření)**

Pojmy a definice – nuklid

- Nuklid je soubor atomů, které mají stejný počet protonů (Z) a stejný počet neutronů (N)

- Vztahy mezi nuklidy:



- **Izotop**

→ Stejné Z, různé N

H - D - T, ^3He - ^4He

- **Izobar**

→ Stejné A (suma Z a N)

$^3_1\text{H}(\text{T})$ – ^3_2He

- **Izoton**

→ Stejné N, různé Z

^6_3Li - ^7_4Be

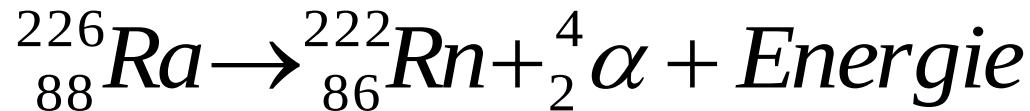
- **Izomer**

→ Nuklid v excitovaném stavu

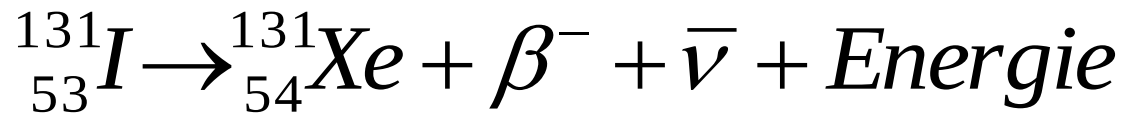
^{99}Tc - $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Pojmy a definice – radioaktivní přeměny

1. Přeměna α (těžké prvky)



2. Přeměna β^-



3. Přeměna β^+ (emise pozitronu)



4. Přeměna EZ (elektronový záchyt)

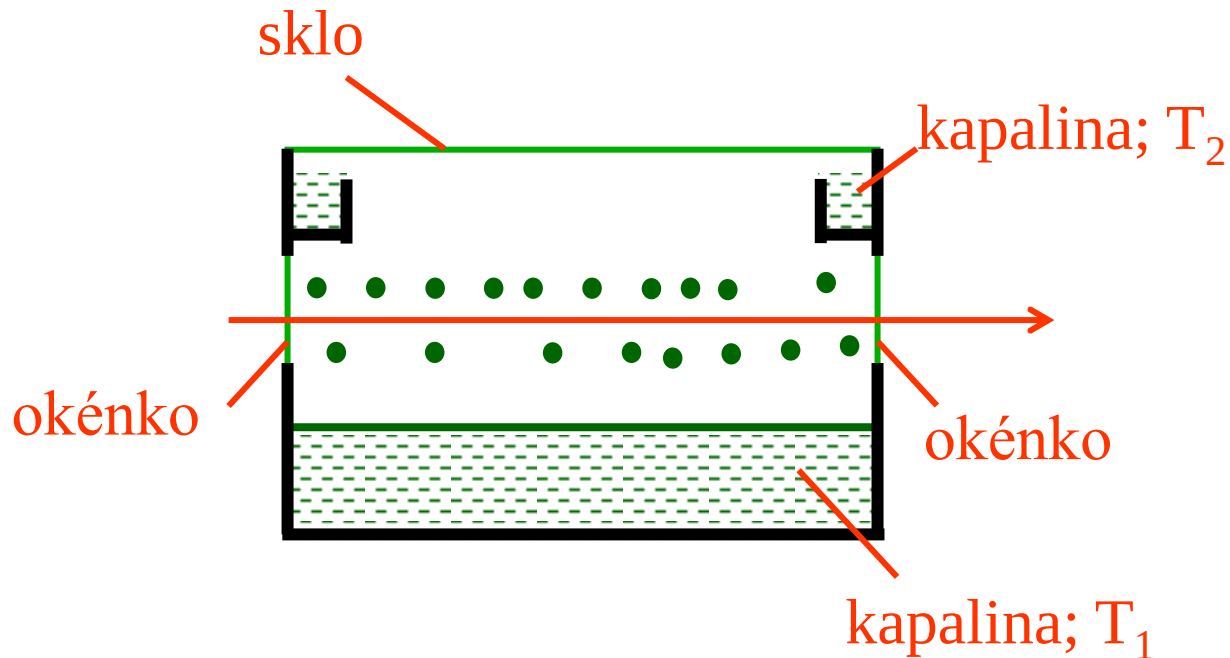


5. Spontánní štěpení



Pojmy a definice – detekce záření

Kontinuální mlžná komora



$$T_2 > T_1$$
$$DT = 0$$

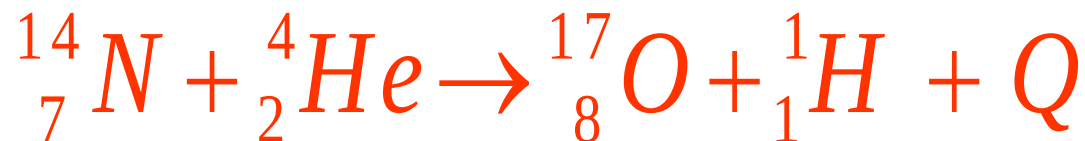
Pojmy a definice – Tabulka nuklidů

[illegible]

Pojmy a definice – jaderné reakce

- Monomolekulární (radioaktivní přeměna)
- Binukleární

- Zápis



Zkráceně: ${}^{14}\text{N}(\alpha, p){}^{17}\text{O}$

- $Q > 0$: exoergické
 - $Q < 0$: endoergické
- Reakce vyšších řádů neznáme, ALE....

Pojmy a definice - aktivita

Aktivita – A

$$-dN/dt = \lambda N = A \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

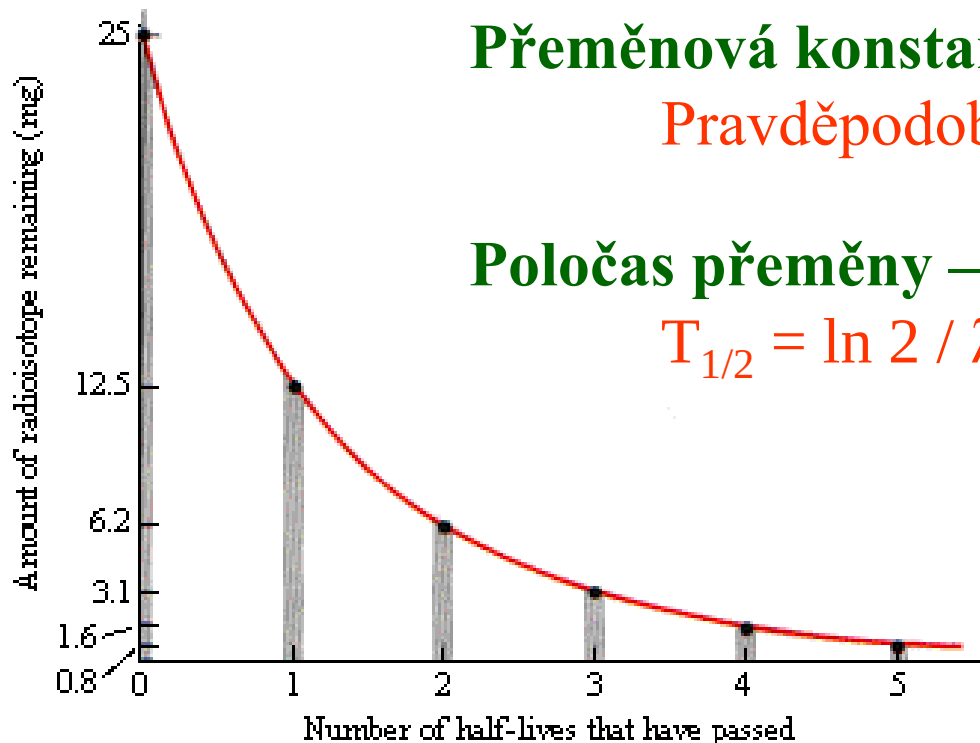
Statistický charakter radioaktivní přeměny

Přeměnová konstanta – λ

Pravděpodobnost přeměny v časové jednotce

Poločas přeměny – $T_{1/2}$

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$



Pojmy a definice - veličiny

veličina	SI	stará	vztah
aktivita	Becquerel (Bq) [s ⁻¹]	Curie (Ci)	1Bq = 0,27·10 ⁻¹⁰ Ci 1Ci = 3,7·10 ¹⁰ Bq
dávka	Gray (Gy) [J·kg ⁻¹]	RAD (rad) [100·ERG·g ⁻¹]	1Gy = 100 rad 1rad = 10 ⁻² Gy
dávkový ekvivalent	Sievert (Sv) [Gy·QF]	REM (rem) [RAD·QF]	1Sv = 100 rem 1rem = 10 ⁻² Sv

„jakostní faktor“ (Quality Factor)

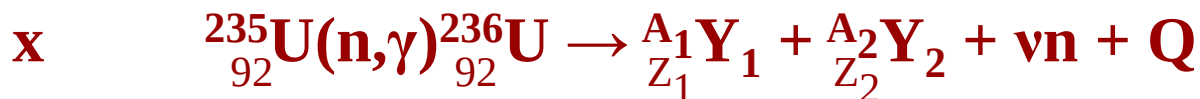
fotony	1
e ⁻ , β (E _{max} > 30keV)	1
e ⁻ , β (E _{max} < 30keV)	1,7
n _t	3
n (E _n ∈ <0,5eV; 1keV)	2,5

n (E _n ∈ <1keV; 500 keV)	8
n (E _n ∈ <500keV; 10 MeV)	10
p, α	10
jádra, štěpné fragmenty	20

Středověk: Objev štěpení

1934 Fermi – snaha o přípravu transuranových elementů

1939 Hahn + Strassman



Irène Joliot-Curie (1938), Hahn a Strassman (1939):

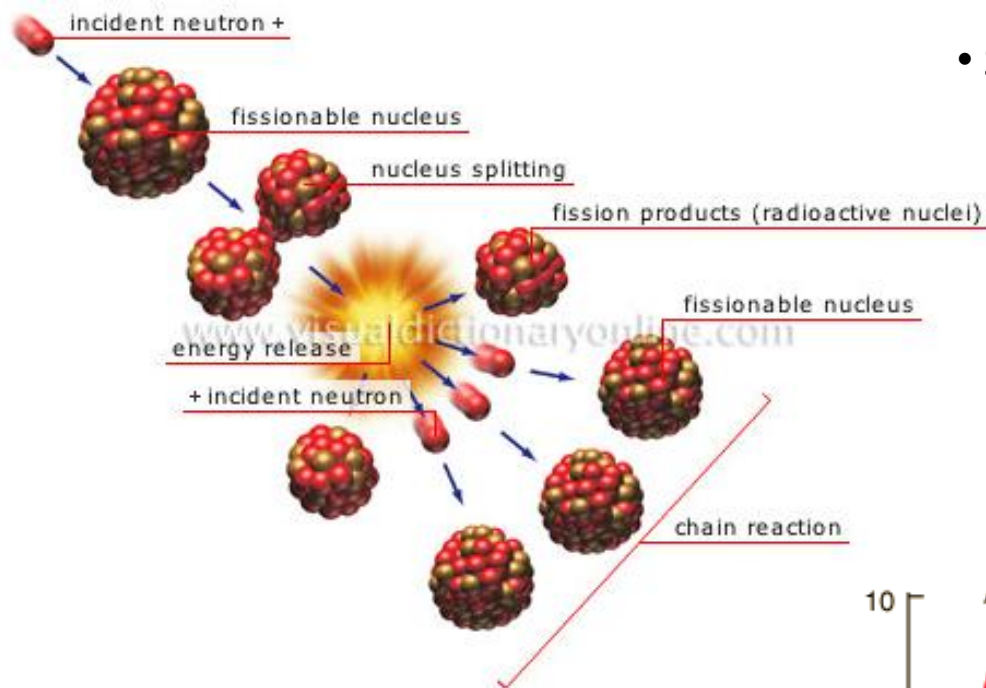
(Joliot-Curie: Nobelova cena za chemii 1935 za objev umělé radioaktivity)

Chemický důkaz Ba a La ve směsi produktů ozřování:

Označení směsi ^{228}Ra , separace Ra – Ba.

Neznámá aktivita se od ^{228}Ra oddělí $\Rightarrow$ není to Ra, ale Ba $\Rightarrow$ štěpení (Meitnerová + Frische)

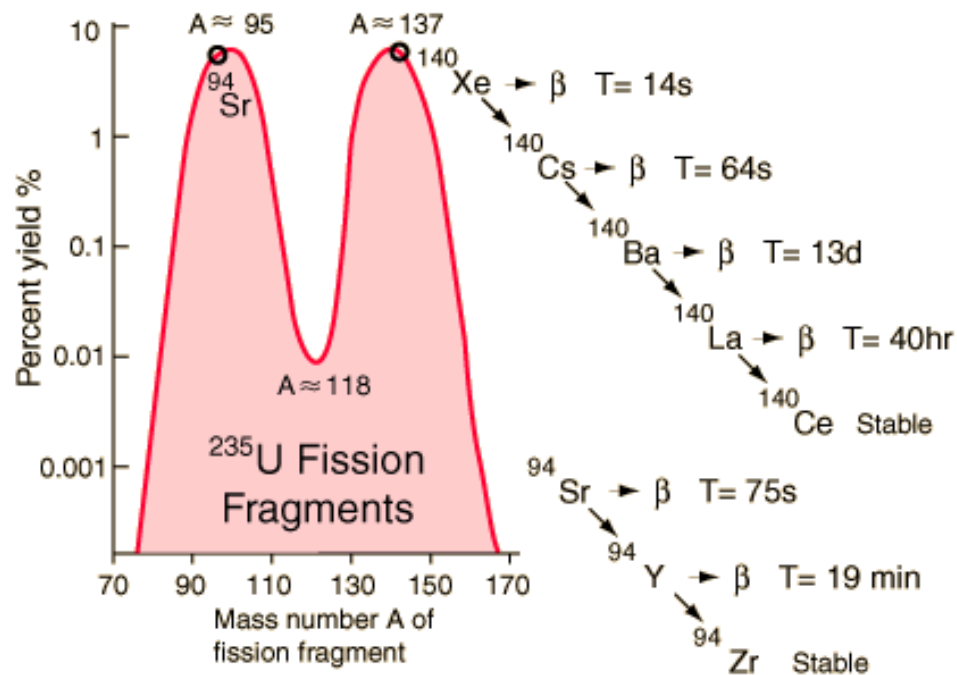
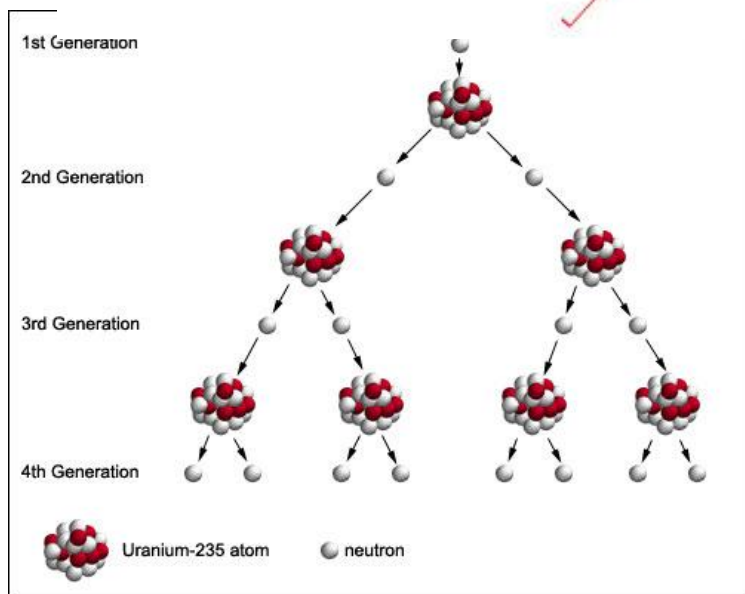
Štěpení



• Štěpné reakce

- kontrola neutronové bilance pomocí absorbátorů, geometrie, počtu štěpitelných jader
- podkritické x nadkritické množství

- Produkce energie
- Jaderné zbraně



Řetězová štěpná reakce

$$k = \frac{N_{n+1}}{N_n}$$

N-tá generace $N_m = N_0 \cdot k^m$

k < 1 Př.: $N_0 = 100$ $k = 0,99$

$N_m = 1$ pro $m = 454$

$$\sum_0^1 n = N_0(1 + k + k^2 + \dots) = \frac{N_0}{1-k} = 10^4 \text{ } ^1_0n$$

k = 1 $N_i = N_0$

k > 1 **divergentní řetěz**

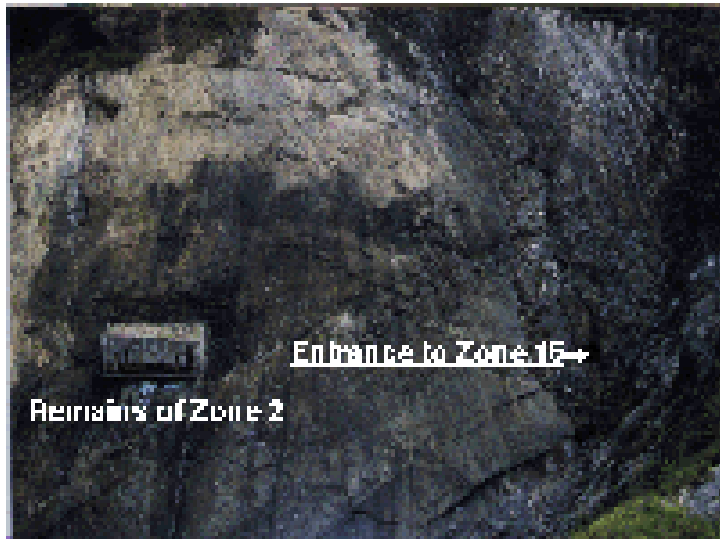
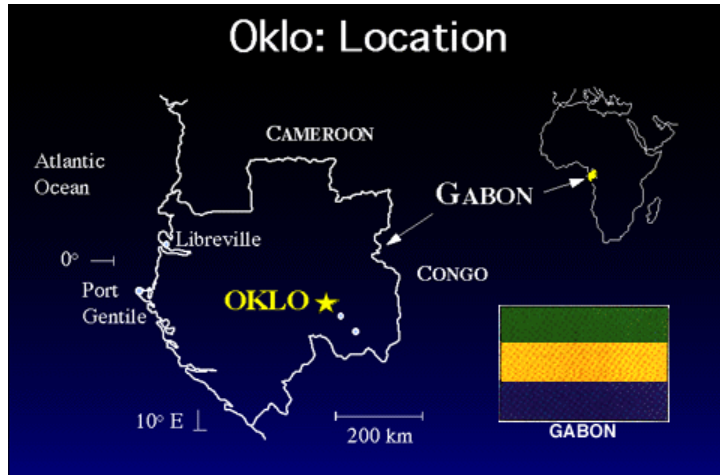
$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_{n+1} - N_n}{\tau} = N(k-1)\frac{1}{\tau} \quad \xrightarrow{\int} \quad N = N_0 e^{(k-1)t/\tau}$$

$$T = 0,69 \frac{\tau}{k-1} \quad (N_i = 2 \cdot N_0)$$

Př.: $N_0 = 100$ $k = 1,01$ $\tau = 10^{-8} \text{ s}$

t [s]	0	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
N [1_0n]	100	101	110	269	$2 \cdot 10^6$	10^{45}

Štěpení – přírodní reaktor Oklo



Oklo (Gabon, west Africa) - deposit of uranium with only 0.44% (some as low as 0.29%) U-235 compared to the normal 0.72% discovered. Also, fission-produced isotopes of neodymium and samarium were found.



Models suggest sustained fission reactions over a period of about a million years during a time period about two billion years ago (ground water seeping through the ore served as a natural moderator).

One of the interesting observations: the bulk of the fission products is still in place in their geologic depository after nearly 2 billion years.



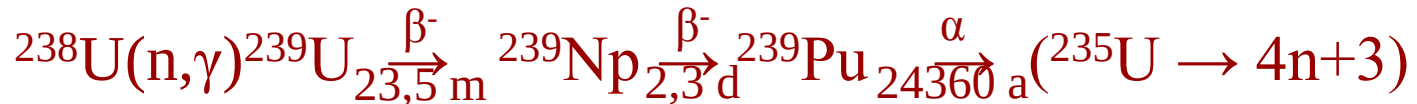
Suggests that geologic storage of radioactive waste is feasible.

Plutonium

1940 SEABORG, McMILLAN, KENNEDY, WAHL



1941 KENNEDY, SEABORG, SEGRÈ, WAHL



MANHATTAN PLUTONIUM PROJECT (Hanford)

2,77 μg PuO_2 !!!

[Seaborg.mov](#)

