

Министерство образования и науки Российской Федерации

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

02.00.14 «Радиохимия»

по химическим и техническим наукам

Программа-минимум

содержит 12 стр.

2007

Введение

В основу настоящей программы положены следующие разделы науки: радиохимия, ядерная физика, радиохимическая технология.

Программа разработана экспертным советом по химии (по неорганической химии) Высшей аттестационной комиссии Минобразования России при участии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, С.-Петербургского государственного университета, Института физической химии РАН, Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, РНЦ "Курчатовский институт" и НПО "Радиевый институт" им. В.Г. Хлопина.

I. Физические основы радиохимии

История научных открытий конца XIX и начала XX века, приведших к созданию радиохимии и ядерной физики как самостоятельных разделов химии и физики. Роль русских ученых в создании и развитии радиохимии.

Предмет радиохимии. Ранние и современные определения радиохимии. Основные этапы развития радиохимии и их характеристика.

Общие свойства атомных ядер. Изотопия (включая систематику и распределение изотопов). Радиоактивность (α , β , E - захват, изомерный переход). Законы распада.

Взаимодействие излучения с веществом. Основы дозиметрии. Методы обнаружения и измерения интенсивности радиоактивных излучений. Основные методы ядерной спектроскопии.

Получение быстрых заряженных частиц. Источники нейтронов. Общие закономерности ядерных реакций. Энергетические эффекты, эффективное сечение. Основные типы ядерных реакций. Взаимодействие нейтронов с веществом. Реакция деления. Цепная ядерная реакция. Основные типы атомных реакторов. Понятие о термоядерных реакциях. Реакции получения

трансурановых элементов с помощью нейтронов (реактор, водородная бомба) и ускоренных ионов.

Пост-эффекты ядерных реакций и ядерных превращений. Эффект Мессбауэра. Применение его в химических исследованиях. Аннигиляция позитронов. Позитроний как объект химического исследования.

II. Общая радиохимия

1. Свойства и поведение изотопов средних и тяжелых элементов

Динамический характер изотопного состава объектов радиохимии. Ядерно-физические и физико-химические аспекты поведения изотопов. Понятие идентичности физико-химического поведения изотопных атомов.

2. Процессы изотопного обмена

Явление изотопного обмена и его определение. Идеальный изотопный обмен. Классификация реакций идеального изотопного обмена. Движущая сила реакций идеального изотопного обмена.

Важнейшие термохимические, термодинамические и кинетические особенности этих реакций. Основной закон кинетики реакции идеального изотопного обмена и его особенности. Важнейшие кинетические характеристики реакций идеального изотопного обмена. Основные моменты экспериментального изучения реакций изотопного обмена.

Значение процессов изотопного обмена для теоретической и прикладной радиохимии и смежных с ней областей знаний.

3. Процессы распределения радионуклидов между различными фазами

3.1. Распределение между жидкой и твердой фазами.

Сорбция, хемосорбция и хроматография в радиохимии.

Процессы соосаждения. Их классификация. Соосаждение с изотопными носителями. Принцип действия изотопных носителей.

Сокристаллизация и адсорбция микроконцентраций радионуклидов.. Изоморфное соосаждение. Образование Гrimмовских смешанных кристаллов. Аномальные смешанные кристаллы.

Количественные характеристики распределения микрокомпонента между осадком и раствором. Работы Хлопина и Гана. Термодинамически равновесное распределение. Закон Хлопина. Константа Хлопина и коэффициент кристаллизации. Работы Ратнера. Истинный коэффициент кристаллизации. Распределение микрокомпонента между твердой фазой и расплавом.

3.2. Адсорбция радионуклидов.

Правила адсорбции Панета-Фаянса и Гана. Классификация процессов адсорбции на ионных кристаллах. Первичная потенциал-образующая и первичная обменная адсорбция, вторичная адсорбция, их закономерности. Зависимость первичной и вторичной адсорбции от свойств ионов, pH раствора. Внутренняя адсорбция. Ионно-обменная адсорбция.

3.3. Электрохимия радиоактивных элементов.

Приложимость уравнения Нернста к сильно разбавленным растворам. Критический потенциал выделения и методы его определения. Электролиз микроконцентраций элементов. Факторы, влияющие на процесс электролиза веществ, находящихся в микроконцентрациях. Кинетика процесса электроосаждения. Электрохимические методы изучения свойств радиоактивных элементов в растворах.

3.4. Состояние радионуклидов в разбавленных жидких, твердых и газообразных средах.

Состояние радиоактивных изотопов в растворах. Ионное, молекулярное и коллоидное состояние. Доказательства существования

радионуклидов в различных состояниях. Методы исследования состояния радионуклидов.

4. Экстракция в радиохимии

Проведение экстракции и реэкстракции. Кинетика экстракции. Коэффициент распределения и константа экстракции. Механизм экстракционного процесса и влияние различных факторов на экстракционное равновесие. Извлекаемая и экстрагируемая доли. Экстракционное разделение смесей радионуклидов. Коэффициенты разделения элементов и выбор оптимальных условий разделения. Лабораторные и промышленные экстракторы. Многостадийность экстракционных процессов. Применение экстракции для выделения и концентрирования радионуклидов. Получение радионуклидов без носителей. Переработка ядерного горючего. Выделение плутония и регенерация урана. Разделение продуктов деления (осколочные радионуклиды).

5. Процессы радиоколлоидообразования

Состояние радиоактивных элементов в крайне разбавленных растворах. Истинные и псевдорадиоколлоиды, условия их образования. Особенности поведения радионуклидов в радиоколлоидах. Методы исследования. Значение и область применения.

III. Химия радиоактивных элементов

Возможность изучения химии радиоактивного элемента по поведению любого из его изотопов, как следствие идентичности физико-химических свойств изотопов. Сохранение индивидуальных свойств элементов при предельно малых концентрациях. Особенности поведения радиоактивных

элементов, связанные с малыми концентрациями (невозможность образования самостоятельных твердых фаз и протекания реакций с участием нескольких частиц, содержащих радиоактивный элемент, сдвиги потенциалов выделения и т.д.).

Электронная структура тяжелых элементов и возможность дальнейшего расширения периодической системы. Естественные и искусственные радиоактивные элементы: технеций, прометий, полоний, астат, радон, франций, радий, актиний, торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний и трансплутониевые элементы. История открытия, положение в периодической системе, электронная структура, основные изотопы, методы выделения из природных объектов или получения с помощью ядерных реакций, методы идентификации, физические и химические свойства. Работы Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) в области синтеза и идентификации сверхтяжелых элементов.

Степени окисления элементов и их устойчивость, важнейшие химические формы, их получение и анализ, практическое использование.

1. Уран. Распространенность в природе, изотопы урана. Важнейшие соединения урана, их получение и свойства

Гидриды: методы получения, физические и химические свойства.

Галогениды: методы получения, состав и кристаллическая структура, термодинамические свойства, химические реакции.

Оксиды: методы получения, области существования индивидуальных фаз. Химические реакции.

Соли урана и уранила: сульфаты, оксалаты, ацетаты, фосфаты, нитраты, галогенацетаты и др.

2. Химия урана в растворах

Состояния окисления, устойчивые в водных растворах, окислительно-

восстановительные реакции, влияние температуры и кислотности на скорости окислительно-восстановительных реакций. Комплексообразование урана и гидролиз его солей в водных растворах. Химия урана в неводных растворах. Комплексообразование с органическими лигандами.

3. Химия трансурановых элементов в водных растворах

Окислительно-восстановительные реакции, комплексообразование, гидролиз.

IV. Химические процессы, инициированные ядерными превращениями.

1. Химические следствия радиоактивного распада

Химические изменения при изомерном переходе. Явление ядерной изомерии. История открытия. Причины явления. Различные виды превращений изомерных ядер. Методы идентификации изомерных состояний. Внутренняя конверсия, последующие процессы, развивающиеся в электронных оболочках, при изомерных переходах. Механизм химических изменений при изомерных переходах атомов в составе молекулярных систем. Разделение ядерных изомеров.

Химические изменения при процессах β - распада. Процессы, происходящие при β - превращениях атомов (изменение зарядового состояния, радиоактивная отдача, ионизация и возбуждение электронных оболочек вследствие внезапного изменения заряда ядра).

Процессы β - распада атомов в составе молекулярных систем как основа метода синтеза новых химических форм радиоактивных элементов и меченых соединений. Особенности последствий процессов β - распада трития в составе молекулярных систем и их использование для получения

промежуточных реакционноспособных частиц (карбениевые ионы, их кремниевые и германиевые аналоги, ионы-карбеноиды, карбены, нитрены и т.д.). Значение новых методов получения и исследования реакции этих частиц для развития кинетики химических реакций в органической и неорганической химии.

2. Химические изменения при искусственно вызываемых ядерных превращениях

Реакция (η , γ). Ее особенности. Энергия связи нейтрона с ядром и γ -кванты захвата. Энергия отдачи при эмиссии γ -квантов захвата. Эффект Сцилларда-Чалмерса. Возникновение «горячих» атомов. Удержание, его причины и виды. Реакции «горячих» атомов. Основные идеи теории упругих и неупругих соударений и теории «горячей» зоны.

Химические изменения при рациональном захвате нейтрона как основа метода обогащения искусственных радионуклидов и синтеза меченых соединений.

V. Научные основы технологии ядерного горючего

Переработка урановых руд и их комплексное использование. Физические и химические методы обогащения, вскрытие урановых руд. Сорбционно-экстракционные методы извлечения урана из растворов и пульп. Промышленное получение металлического урана, его сплавов, оксидов, тетрафторида и гексафторида.

Основные химические реакции, используемые при разделении урана, нептуния, плутония и продуктов деления. Главнейшие окислители и восстановители, применяемые в технологии урана, нептуния и плутония.

Основы ядерно-энергетического цикла. Типы ядерных реакций. Нейтронные реакции. Замедление нейтронов. Особенности реакций с

медленными и быстрыми нейтронами. Деление ядер тяжелых элементов. Распределение продуктов деления по массам и зарядам. Цепные реакции. Принцип действия ядерного реактора. Ядерное горючее, замедлители, теплоносители.

Реакторы. Конструкционные особенности реакторов на быстрых и тепловых нейтронах. Вещества и материалы, применяемые в качестве замедлителей, теплоносителей, отражателей и деталей конструкций.

Тепловыделяющие элементы на основе металлов: урана, тория. Керамические твэлы, оболочки твэлов из алюминия, магния, циркония и их сплавов. Конструкция твэлов.

Переработка облученного ядерного горючего. Подготовительные процессы при переработке ядерного горючего, «охлаждение», механическая обработка, растворение оболочек твэлов из различных материалов и сплавов.

Общие принципы построения технологических схем при переработке ядерного горючего.

Осадительные процессы переработки горючего с целью получения плутония: лантансульфатный, фторидный, висмутfosфатный. Поведение осколков деления на отдельных стадиях процесса осаждения.

Общие принципы построения технологических схем при переработке ядерного горючего.

Экстракционно-хроматографические методы – основа технологических процессов безотходных производств. Химия процессов экстракции урана и трансурановых элементов кислородсодержащими органическими растворителями, фосфороганическими соединениями и аминами. Экстракция хелатов. Разделение урана и трансурановых элементов ионообменными методами.

Переработка облученного ядерного горючего сухими методами.

Процессы разделения, основанные на различной летучести фторидов, экстракция из расплавов жидкими металлами и солями. Окислительное шлакование. Электроррафинирование.

VI. Проблемы обращения с радиоактивными отходами

Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Естественные и техногенные радионуклиды в биосфере. Продукты деления, методы их выделения, переработка и использование. Источники образования жидких, твердых и газообразных отходов. Хранение и переработка высокоактивных жидких отходов. Очистка жидких отходов низкого и среднего уровня активности. Определение радионуклидов в объектах окружающей среды. Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга. Реабилитация территорий, загрязненных радионуклидами.

Радиохимические аспекты ядерной трансмутации.

VII. Прикладная радиохимия

1. Меченные соединения

Получение и идентификация меченых соединений. Химические, физико-химические, ядерно-химические и биохимические методы синтеза. Процессы авторадиолиза. Химия ультра-короткоживущих биогенных радионуклидов. Радиохимические аспекты позитронно-эмиссионной томографии.

2. Радиоактивные индикаторы в науке и технологии

Основы метода радиоактивных индикаторов. Применение радиоактивных изотопов в аналитической, органической и физической химии. Исследование структуры и структурных изменений химических соединений. Определение давления пара труднолетучих веществ. Исследование равновесий. Изучение кинетики и катализа. Исследование процессов миграции (диффузии, электролитической проводимости,

термической диффузии и т.п.). Корреляционный и изотопный эффекты. Химические аспекты использования радионуклидов в биологии и медицине.

Основная литература

1. Ан. Н. Несмеянов. Радиохимия. Издание второе, М.: Химия, 1978 г.
2. В.Д. Нефедов, Е.Н. Текстер, М.А. Торопова. Радиохимия. М.: Высшая школа, 1987 г.
3. В.М. Вдовенко. Современная радиохимия. М.: Атомиздат, 1969 г.
4. И.Е. Стариц. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969 г.
5. К. Келлер. Радиохимия. М.: Атомиздат, 1969. О. Ган. Прикладная радиохимия. М.: Атомиздат, 1969 г.
6. Химия актиноидов. Редакторы Дж. Кац, Г. Сиборг и Л. Морсс. Том 1. Перевод с английского. Под. ред. член-корр. АН СССР Б.Ф. Мясоедова и д-ра хим. наук Н.Н. Крота.
7. Химия актиноидов. Редакторы Дж. Кац, Г. Сиборг и Л. Морсс. Том 2. Перевод с английского. Под редакцией академика РАН Б.Ф. Мясоедова.
8. В.М. Николаев, Е.А. Карелин, Р.А. Кузнецов, Ю.Г. Топоров. Технология трансплутониевых элементов. Димитровград. ГНЦ РФ НИИАР, 2000 г.

Дополнительная литература

1. В.Б. Лукьянов, С.С. Бердоносов и др. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1985 г.
2. Б.Ф. Мясоедов и др. Аналитическая химия трансплутониевых элементов. М.: Наука, 1972 г.
3. Б.В. Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко. Химическая технология облученного ядерного топлива. М.: Энергоатомиздат, 1983 г.

4. В.В. Громов, А.И. Москвин, Ю.А. Сапожников. Техногенная радиоактивность мирового океана. М.: ИздАТ, 2000 г.
5. Изотопы. Свойства, получение, применение. Под редакцией член-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000 г.