

Radioaktív és inaktív izotópok eloszlása

A nyomjelzős módszerek felosztása

Mikro- és makrokomponens elegyítése

Legyen két azonos C koncentrációjú oldatunk, melynek egyike a makro-komponenst, a másik pedig a mikrokomponenst tartalmazza azonos kémiai formában azonos hőmérsékleten. A két oldat entrópiája:

$$S_n = n(R \ln T - R \ln C + S_n^0)$$

$$S_N = N(R \ln T - R \ln C + S_N^0)$$

N a makro-, n a mikrokomponensre vonatkozik, T az abszolút hőmérséklet, R az egyetemes gázállandó, S_0 az abszolút entrópia.

A két oldatot összeöntve, a teljes elkeveredés után az entrópia:

$$S'_n = n \left(R \ln T - R \ln \frac{n}{n+N} C + S_n^0 \right)$$

$$S'_N = N \left(R \ln T - R \ln \frac{N}{n+N} C + S_N^0 \right)$$

Hígulás:

$$\frac{n}{n+N} = X_n$$

$$\frac{N}{n+N} = X_N$$

X_n illetve X_N a mikro- és makrokomponens móltörtje.

A parciális moláris koncentráció változása:

$$C_n = C \frac{n}{n+N} \qquad C_N = C \frac{N}{n+N}$$

Az entrópia megváltozása:

$$\Delta S_{\text{elegy}} = (S'_n + S'_N) - (S_n + S_N) = -nR \ln X_n - NR \ln X_N$$

Moláris elegyedési entrópia:

$$\Delta S_{\text{elegy}}^M = -\frac{n}{n+N} R \ln X_n - \frac{N}{n+N} R \ln X_N$$

i komponensre:

$$\Delta S_{\text{elegy}}^M = -R \sum_i X_i \ln X_i$$

A komponensek keveredési folyamatának befejeződése:

$$\delta(\Delta S_{\text{elegy}}^M) = 0$$

Az egész elegyet osszuk fel olyan térfogat-elemekre, melyek mindegyikében $(\Delta n + \Delta N)$ anyagmennyiség található és válasszunk ki ebből egy tetszés szerinti k -adik elemet, melyben az i -dik mikrokomponens móltörtje:

$$(X_i)_k = \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i}$$

$$\delta \left[R \sum_k \sum_i \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} \ln \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} \right] = 0$$

$$R \sum_i \sum_k \left[\frac{\delta(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} \ln \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} + \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} \frac{\Delta n_i + \Delta N_i}{(\Delta n_i)_k} \frac{\delta(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} \right] = 0$$

$$\sum_i \sum_k \left[\ln \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} + 1 \right] \delta(\Delta n_i)_k = 0$$

Ha az i -edik komponens egész rendszerben lévő mennyisége változatlan marad:

$$\sum_k \delta(n_i)_k = 0$$

$$\sum_k \left[\ln \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} + 1 \right] \delta(\Delta n_i)_k = 0$$

A Lagrange-féle multiplikátor elv segítségével megoldva:

$$\sum_k \left[\ln \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} + 1 + \alpha \right] \delta(\Delta n_i)_k = 0$$

α =állandó. A $\delta(n_i)_k$ mennyiségek együtthatói külön-külön nulla értékűek:

$$\ln \frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} = -(1 + \alpha)$$

$$\frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} = e^{-(1+\alpha)} = \textit{konstan s}$$

vagyis elegyedési egyensúlyban a radioaktív indikátor egyenletesen oszlik el az ugyanazon kémiai állapotú makrokomponens atomjai között.

Ha egész rendszert felosztjuk r számú, egyenként $(\Delta n + \Delta N)$ anyagmennyiséget tartalmazó térfogatelemre, akkor az egész rendszerben lévő radioaktív indikátor (i -edik atomfajta) mennyisége:

$$r(\Delta n_i)_k = n_i$$

az egész rendszerben az elegy mennyisége:

$$r(\Delta n + \Delta N) = n + N$$

$$\frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n + \Delta N} = \frac{n_i}{n + N} = X_i$$

A rendszer tetszés szerinti részletére ugyanaz a radioaktív indikátor és a makrokomponens hányadosának számértéke, mint az egész rendszerre számított érték, vagyis az elegyedési entrópia maximumot ér el.

Az egyenletek akkor is igazak, ha az indikátor a makrokomponens különböző kémiai kötésekben lévő atomjai között oszlik meg. Ebben az esetben $(\Delta n_i)_k$ jelenti a radioaktív atomfajtának a k-adik térfogatelemben lévő mennyiségét. Az utóbbi egyenlet minden egyes kötéstípusra érvényes, de nem biztos, hogy az összes kötéstípus ugyanavval az állandó értékkel jellemezhető, vagyis az X_i kötéstípusonként más számértékű lehet. **A radioaktív indikátor és a makrokomponens elegyedésénél a rendszerben nem lépnek fel ilyen jellegű problémák, akkor a rendszer elérte az elegyedési entrópia abszolút szélső értékét, abszolút maximumát érte el.** Ebben az esetben a későbbi beavatkozások ezt az eloszlást nem változtatják meg.

A nyomjelzős vizsgálatok csoportosítása

$$\frac{(\Delta n_i)_k}{\Delta n_i + \Delta N_i} = \frac{n_i}{n_i + N_i} = X_i$$

Számláló szorozzuk λ -val, az illető atomfajta vagyis az illető radioaktív atommag bomlás-sebességével, osztjuk az Avogadro-féle számmal (N_A) és szorozzuk, a nevezőt pedig móltömegével (M):

$$\frac{n_i}{n_i + N_i} \left(\frac{\lambda}{\frac{M}{N_A}} \right) = \frac{A}{m} = a$$

a radioaktív indikátor aktivitása,
m a rendszerben lévő i-edik atomfajta tömege.
A kettő hányadosa a fajlagos aktivitás (a).

A nyomjelzős vizsgálatok csoportosítása az elegyedési entrópia alapján

1. A vizsgálat során a fajlagos aktivitás nem változik, vagyis az elegyedési entrópia a kísérletek teljes időtartama alatt maximális. Ilyenkor elegendő az aktivitást mérni a rendszer különböző helyein és időben, az aktivitások arányából az anyagmennyiség eloszlása egyszerűen megadható. Ez a módszer alkalmazható például rosszul oldódó só oldékonyságának, vagy elektrolízis hatásfokának megállapításánál.
2. A vizsgálat során a fajlagos aktivitás megváltozik, mert a radioaktív izotópot inaktív izotópjával hígítjuk. Ilyenkor a fajlagos aktivitást kell meghatározni a hígítás előtt és után. A fajlagos aktivitás megváltozásából lehet következtetni a hígító anyag mennyiségére. Ezen az elven alapulnak az izotóphígításos analitikai eljárások.

Izotóphígításos módszerek

$$A = \lambda n$$

A aktivitás, n a radioaktív magok mennyisége, λ a bomlási állandója.

A fajlagos aktivitás kezdetben (a_0):

$$a_0 = \frac{\lambda n}{n + N} \left(\frac{1}{\frac{M}{N_A}} \right)$$

N az inaktív hordozó mennyisége. N' mennyiségű további inaktív hordozó adagolása után a teljes aktivitás (A) nem változik, a fajlagos aktivitás (a') csökken:

$$a' = \frac{\lambda n}{n + N + N'} \left(\frac{1}{\frac{M}{N_A}} \right)$$

$$\lambda n = a_0 (n + N) = a' (n + N + N')$$

$$n \ll N: \quad N' = (n + N) \left(\frac{a_0}{a'} - 1 \right)$$

A radioizotópos nyomjelzős módszerek csoportosítása gyakorlati szempontok szerint

- Fizikai kémiai módszerek, pl.:
 - oldékonyság meghatározása,
 - a diffúzió vizsgálata,
 - fázisok közötti megoszlások vizsgálata (elválasztástechnika),
 - reakciómechanizmusok tanulmányozása.
 - határfelületi folyamatok vizsgálata.
- Analitikai alkalmazások, pl.:
 - radiometrikus analízis,
 - az izotóphígításos módszerek,
 - RIA-módszer,
 - az autoradiográfia,
 - a neutronaktivációs analitika, stb.
- Szerkezet- és felületvizsgálatok
- Biológiai, orvos-biológiai alkalmazások
- Ipari alkalmazások