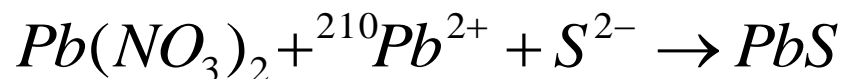


Radioaktív nyomjelzés a fizikai kémiaiában

Oldékonyság meghatározása

- Hevesy: PbS oldékonyságának meghatározása



A PbS fajlagos aktivitása ugyanannyi szilárd ill. oldott állapotban: $a/m = \text{áll.}$ Az oldat aktivitásának mérésével az oldott anyag mennyisége számítható.

$$L_{PbS} = 10^{-33} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Diffúzió vizsgálata

- Öndiffúzió: egyetlen módszer
- Diffúzió: egy módszer

Öndiffúzió

Szilárd anyagban: félvezetők
fémek

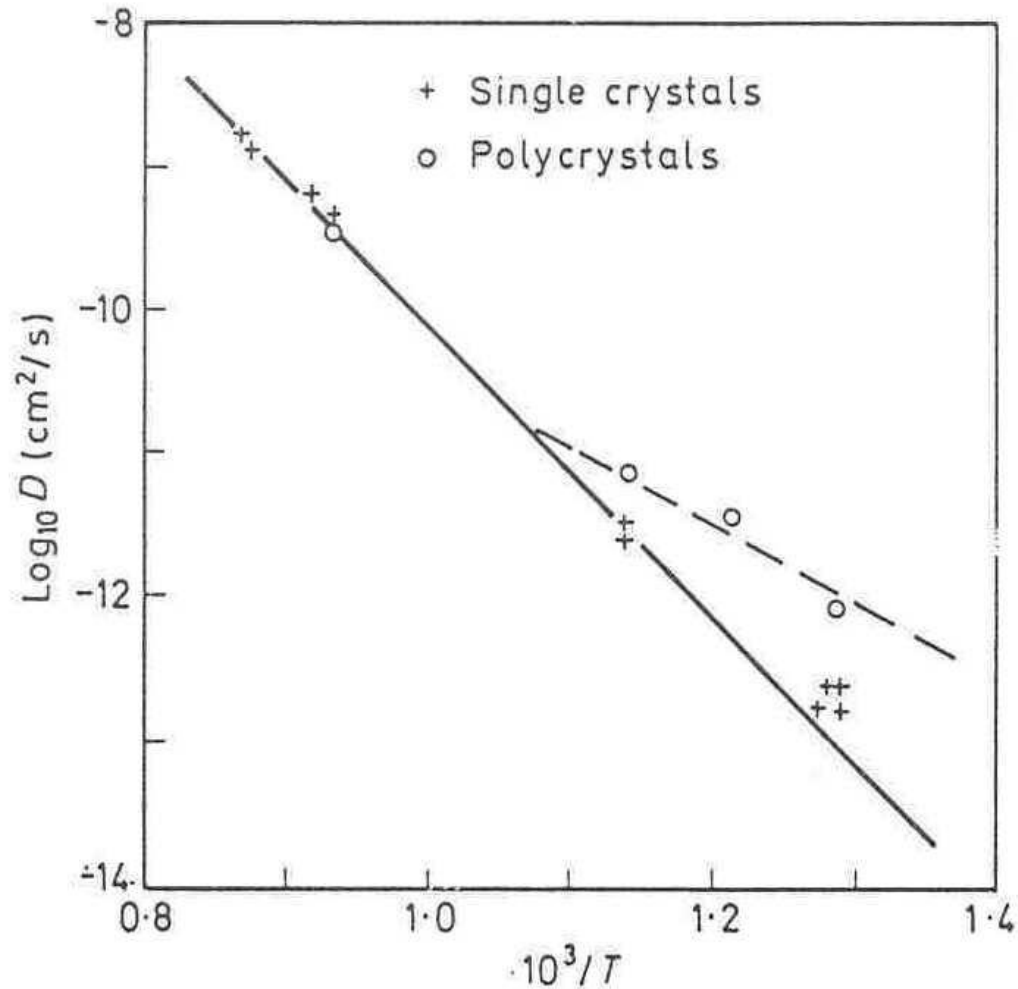
Diffúziós együttható függ: kristályszerkezettől (diffúzió iránya)

Szemcsehatár

Szemcsén belüli diffúzió

Hibahelyek

A hordozómentes radioaktív anyag a víz öndiffúziójával keveredik.



Ag öndiffúziója. Az egykristályban csak a szemcsén belüli diffúzió figyelhető meg, míg a polikristályos ezüstben alacsony hőmérsékleten a szemcsehatár diffúzió mint kisebb aktiválási energiájú folyamat az uralkodó (szaggatott vonal).

Diffúzió

$$I = \frac{I_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

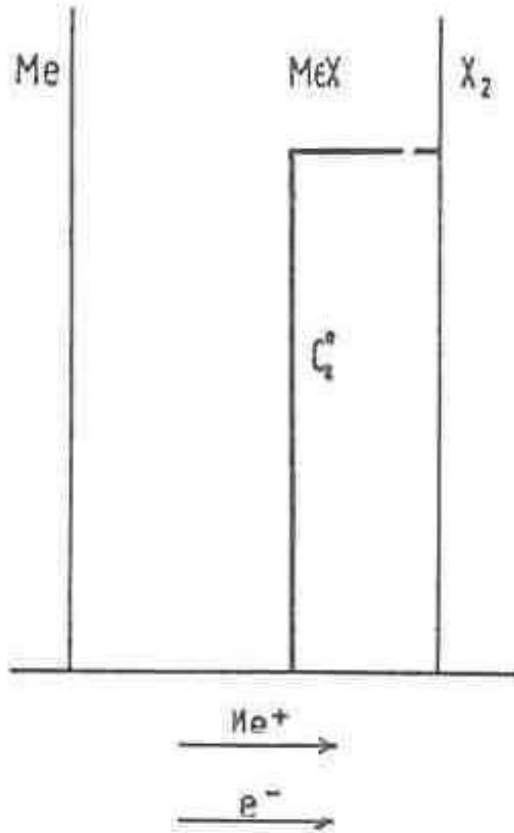
- I : radioaktív intenzitás a szilárd fázis belsejében
- I_0 : radioaktív intenzitás a felületen
- t idő
- x : távolság
- D diffúziós együttható

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

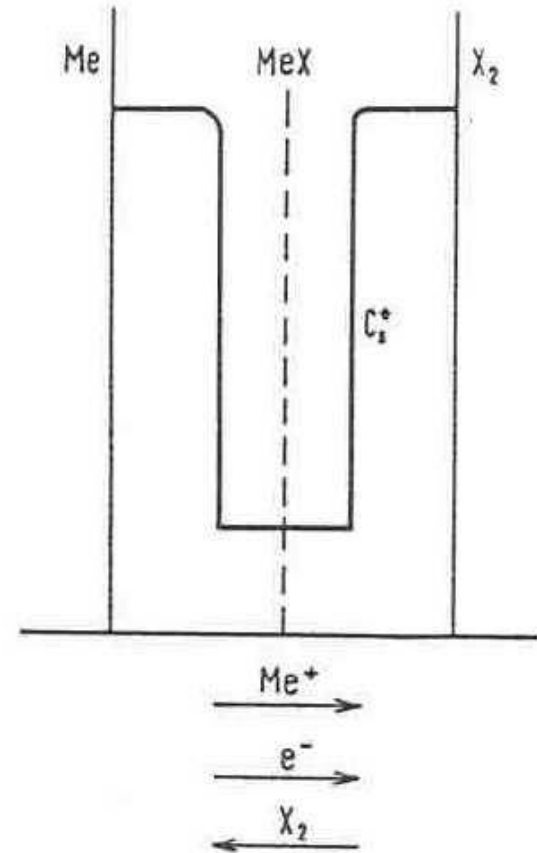
Öndiffúziós együtthatók és aktiválási energiák

Elem	Olv. pont, °C	Mérési hőm. °C	D, cm ² /s	D ₀ , cm ² /s	E, kJ/mol
Na	97,8	39,6	1,31·10 ⁻⁸	0,242	43,79
Cu	1083	839	1,05·10 ⁻¹⁰	0,468	197,52
Ag	960	936	4,6·10 ⁻⁹	0,72	190,65
Au	1063	941	1,5·10 ⁻⁷	126	213,69
Mg	650	551	3,6·10 ⁻⁹	1	134,08
Zn c teng.	420	-		0,13	91,34
Zn ⊥ c teng.	420			0,58	101,82
In	456	150	6,6·10 ⁻¹⁰	1,02	75,00
Ge	959	-		7,8	287,02
Sn c teng.	232	180	7,8·10 ⁻⁹	8,4·10 ⁻⁴	44,00
Sn ⊥ c teng.	232	180	5,5·10 ⁻¹¹	3,7·10 ⁻⁸	24,72
Pb	327	304,4	1,94·10 ⁻¹⁰	0,28	101,44
Bi c teng.	271	269	10 ⁻¹⁵	10 ⁻³	129,89
Bi ⊥ c teng.	271	269	10 ⁻¹⁰	2,4·10 ⁴⁶	586,60
α-Fe	1535	800	3,1·10 ⁻¹³	2300	306,71
γ-Fe	≈1520	1058	4,3·10 ⁻¹²	5,8	310,90
Co	1495	1150	2·10 ⁻¹¹	0,367	280,73
Tl c teng.	303,5	-	-	0,4	95,95
Tl ⊥ c teng.	303,5	-	-	0,4	94,69
Cd c teng.	320,9	-	-	0,05	76,26
Cd ⊥ c teng.	320,9	-	-	0,10	80,03
Se	220,2	175	8,5·10 ⁻¹²	2,75·10 ⁻⁷	55,73
S c teng.	112,8	87,5	5,7·10 ⁻¹³	1,78·10 ³⁶	326,82
S ⊥ c teng.	112,8	-	-	8,3·10 ⁻¹²	12,99
α-P	44,1	18,7	1,07·10 ⁻¹⁰	1,07·10 ⁻³	39,39
Folyadékok					
Na	97,8	134,3	5,39·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻³	10,18
Hg	-38,9	23	1,79·10 ⁻⁵	1,26·10 ⁻⁴	4,86
In	156	250	4,62·10 ⁻⁵	1,76·10 ⁻⁵	5,66
Ga	29,8	60	1,97·10 ⁻⁵	1,07·10 ⁻⁴	4,69

Diffúzió vizsgálata

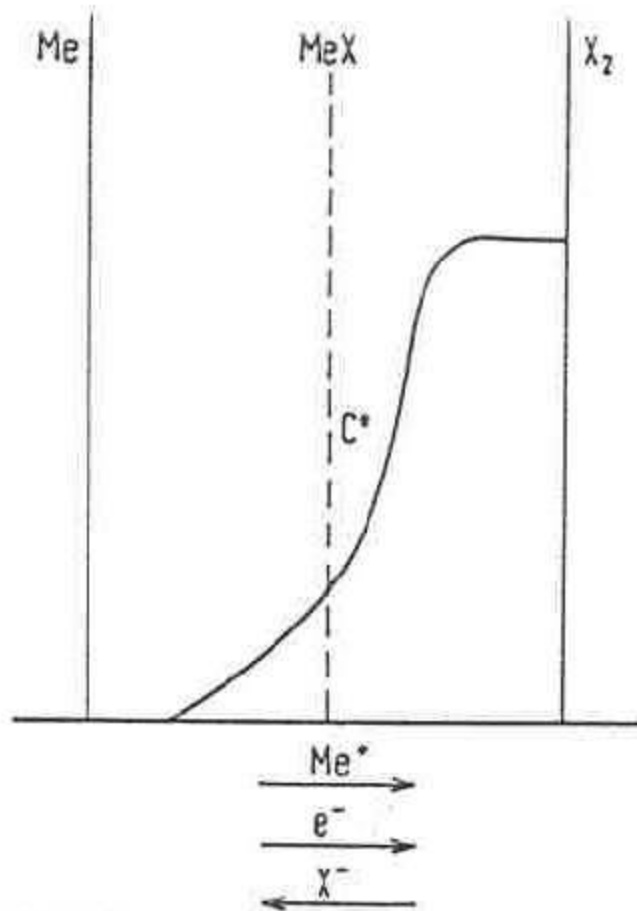


Az oxidációt a fém diffúziója szabja meg



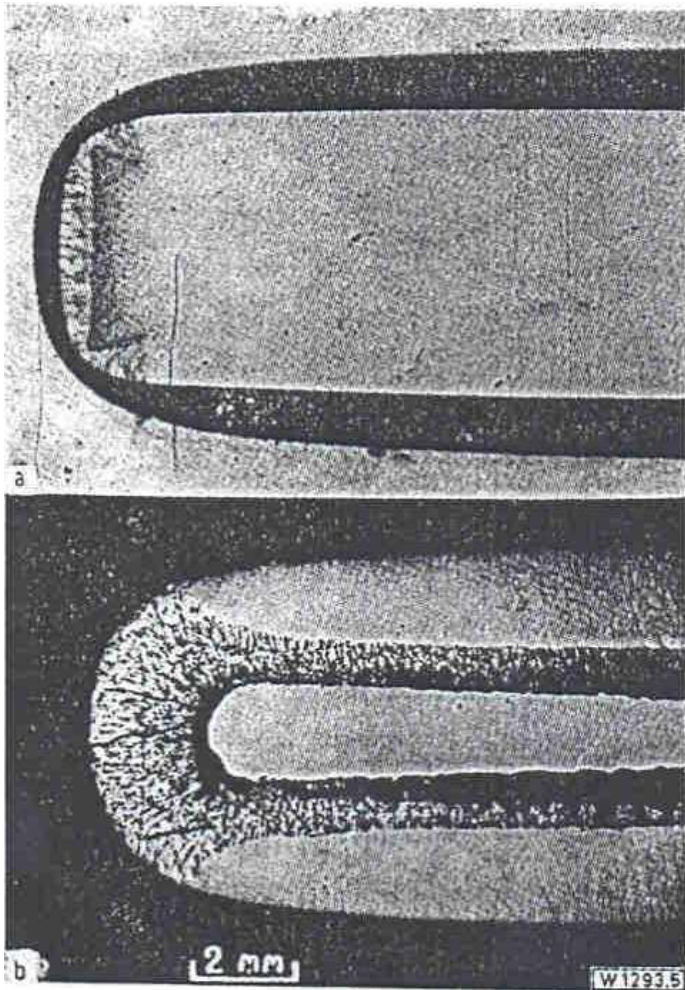
Az oxidációt az oxidálószer diffúziója szabja meg

Diffúzió vizsgálata

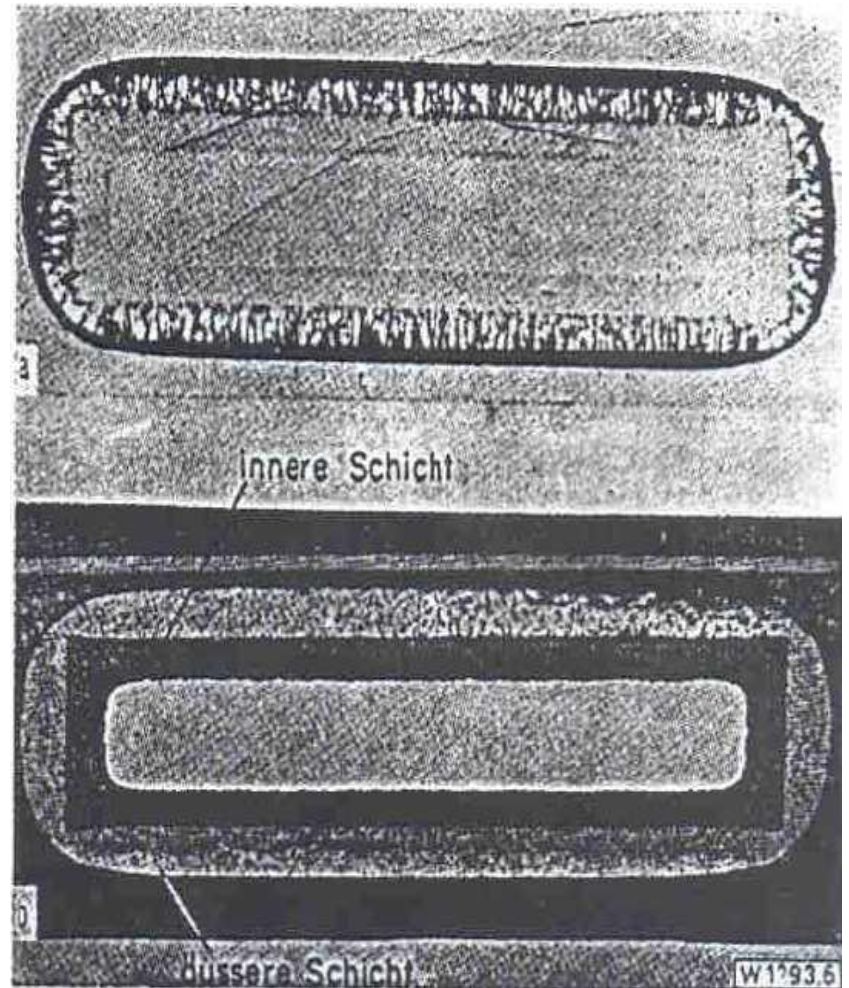


A fém és az oxidálószer egyaránt diffundál

Diffúzió vizsgálata

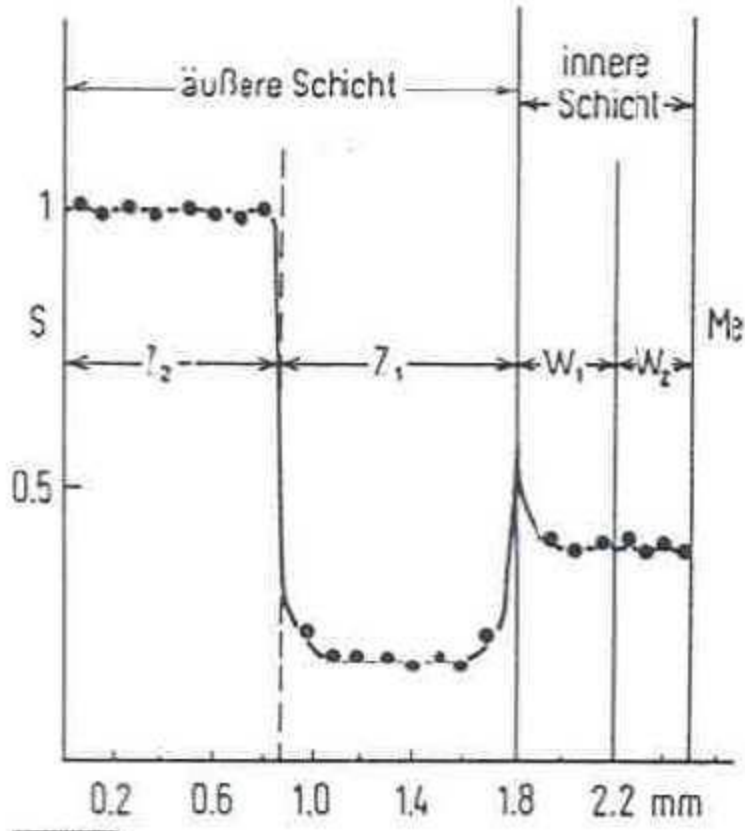


CuS reve képződése 440 °C-on
folyékony kénben

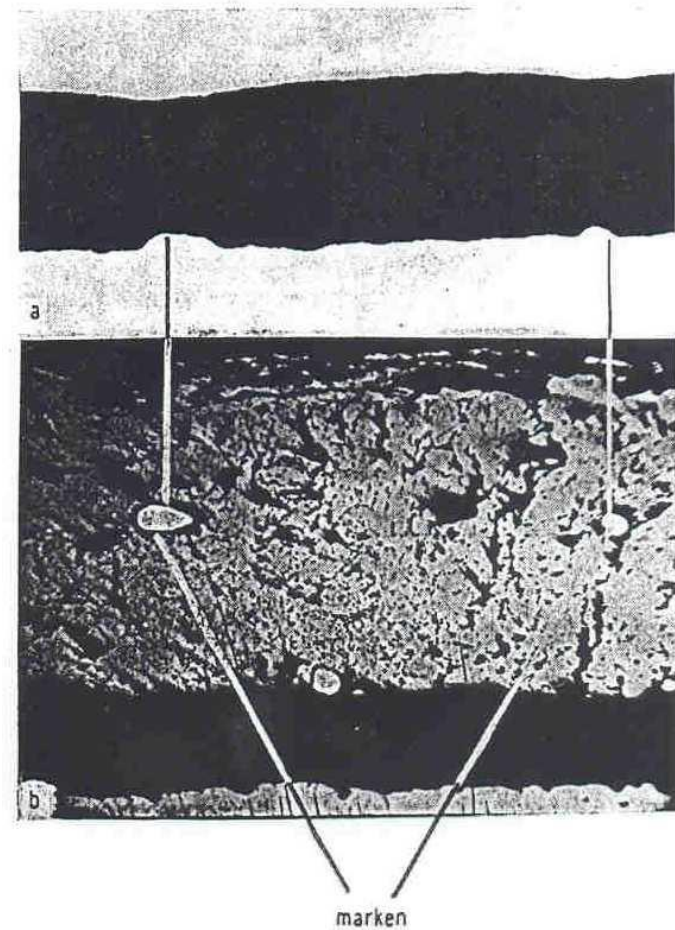


Reve képződése AgZn ötvözetben
444 °C-on folyékony kénben

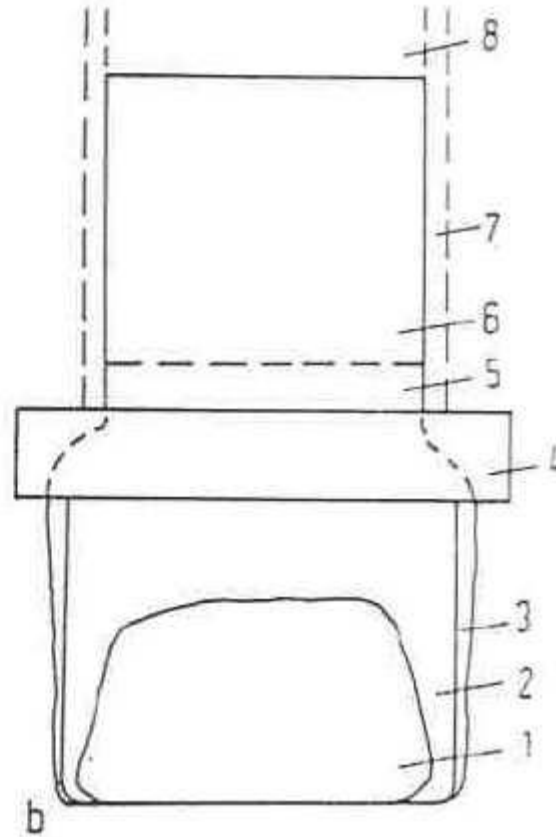
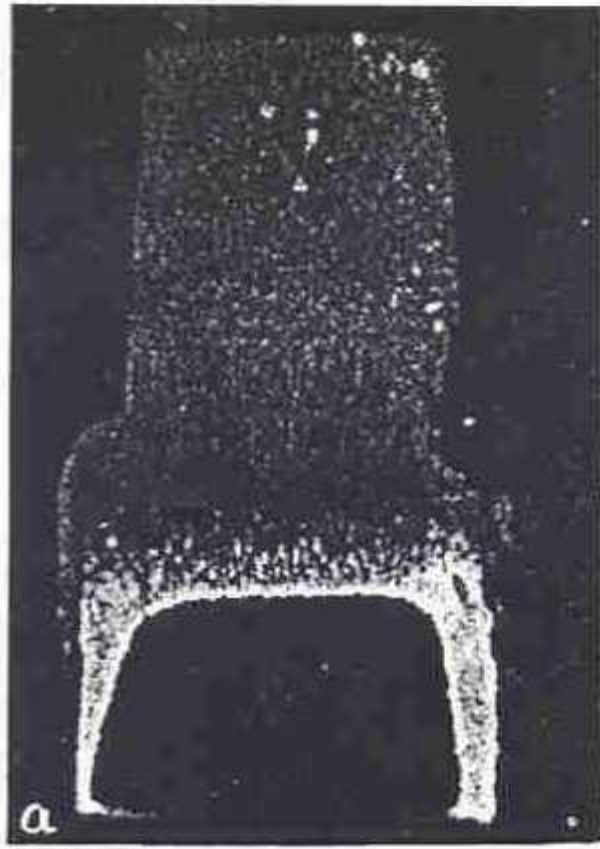
Diffúzió vizsgálata



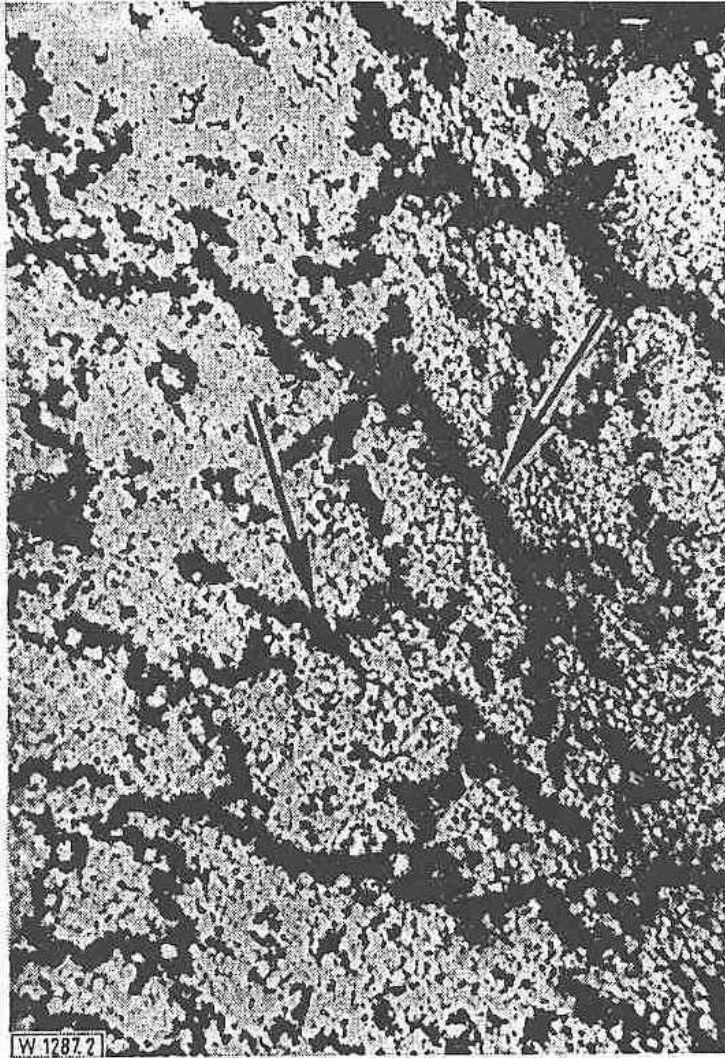
S-35 eloszlása CuZn ötvözetben
képződött szulfid revében



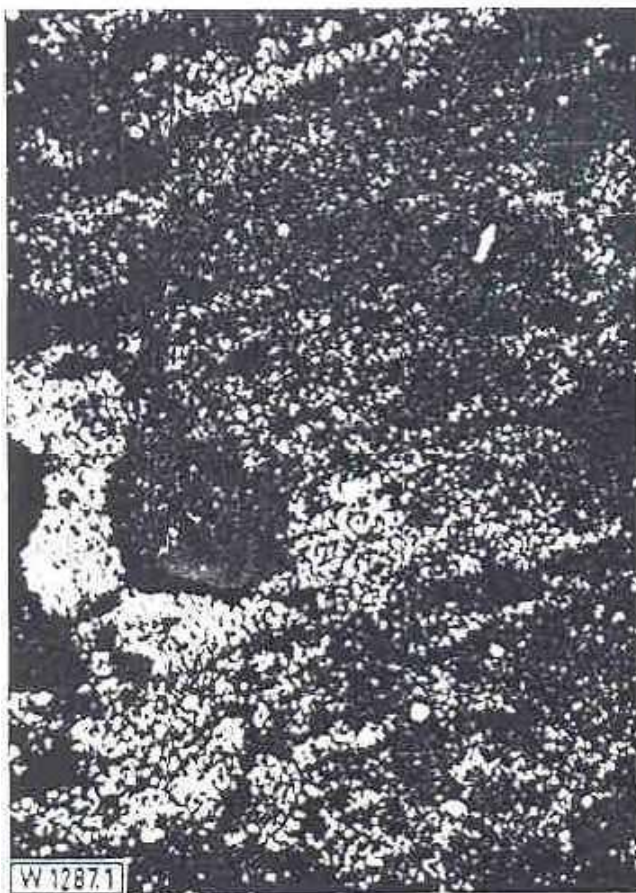
Nikkel lyukkorróziója folyékony
kénben 600 °C-on



Szulfid reves AgCu ötvözetben



Acél elektronmikroszkópos autoradiogramja tríciummal való katódos feltöltés után. A nyilak mutatják a trícium behatolásának nyomait



Polikristályos acél autoradiogramja hidrogénszulfid-ionok adszorpcióját követően

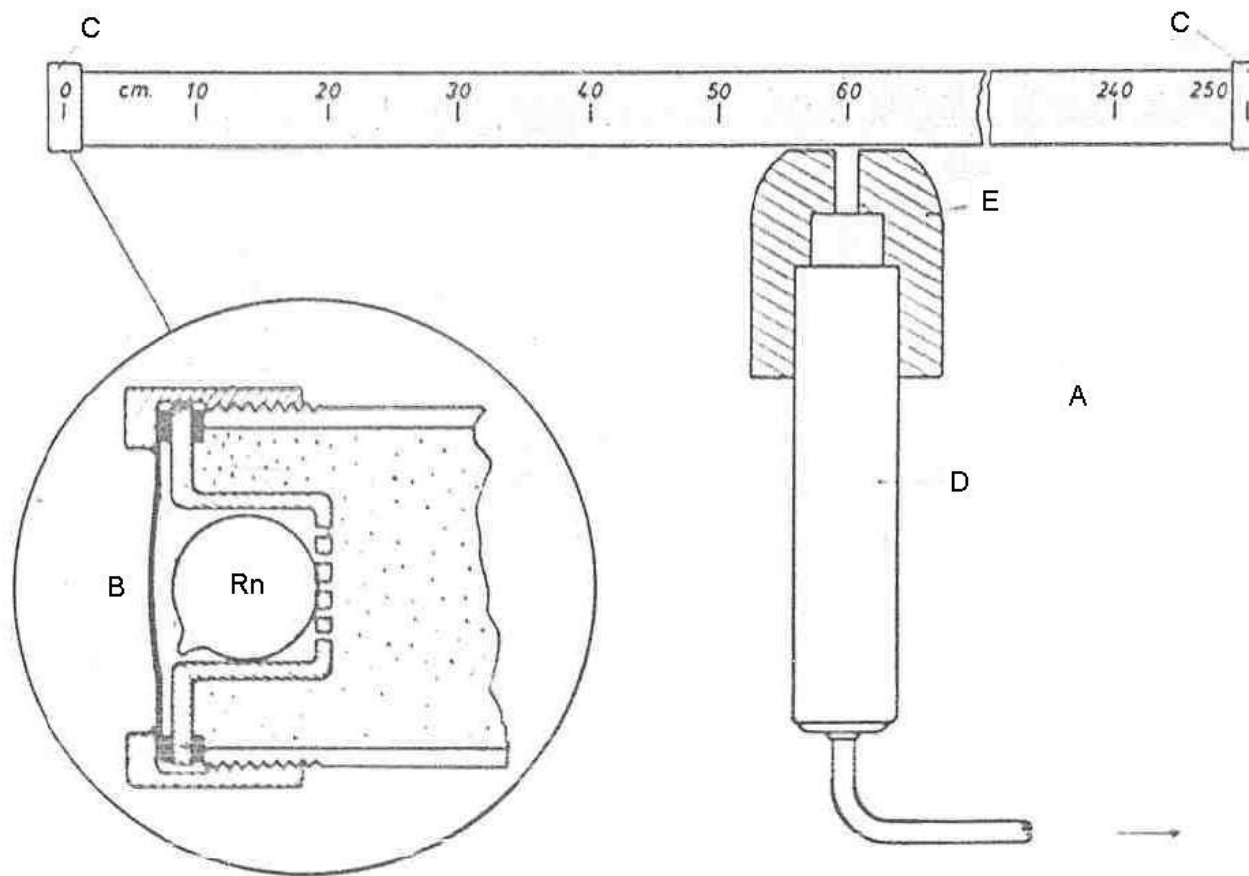


A kristályszemcsék határát ábrázoló fotó

Diffúzió

- Gáz diffúziója szilárd anyagban
 - radon talajban
 - higanygőz műanyagban
- Oldat/szilárd: ionok diffúziója szilárd anyagban

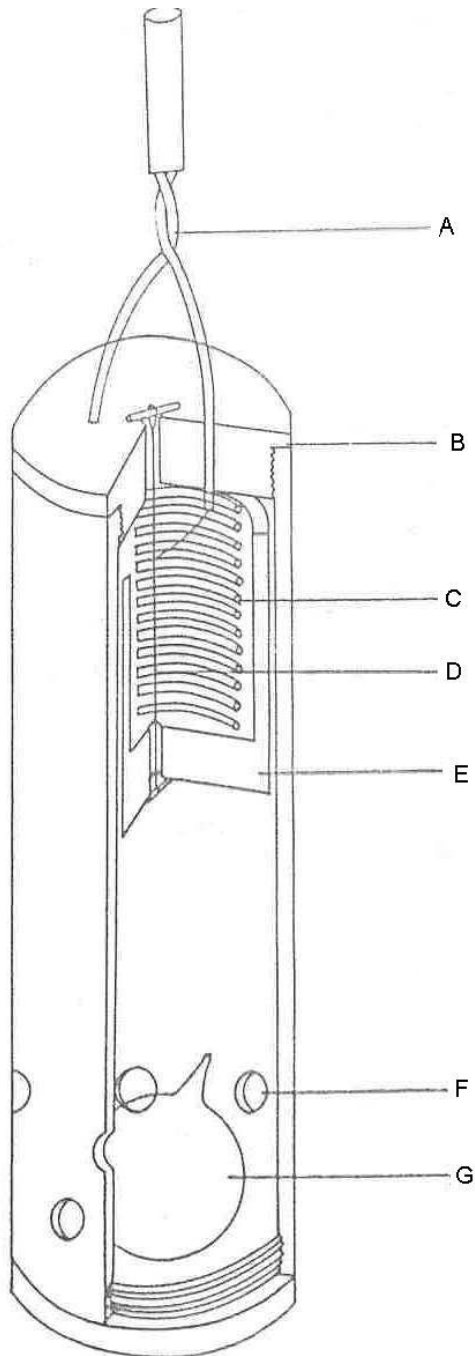
Radon diffúziója talajban



Lineáris diffúzió vizsgálata. A: törőszervezet, b: rugalmas falú membrán, c: zárósapka, d: detektor, e: ólomvédelem

Radon diffúziója talajban

A radont tartalmazó gömb
összetörésére szolgáló szerkezet



A: elektromos vezeték

B: zárósapka

C: összenyomott rugó

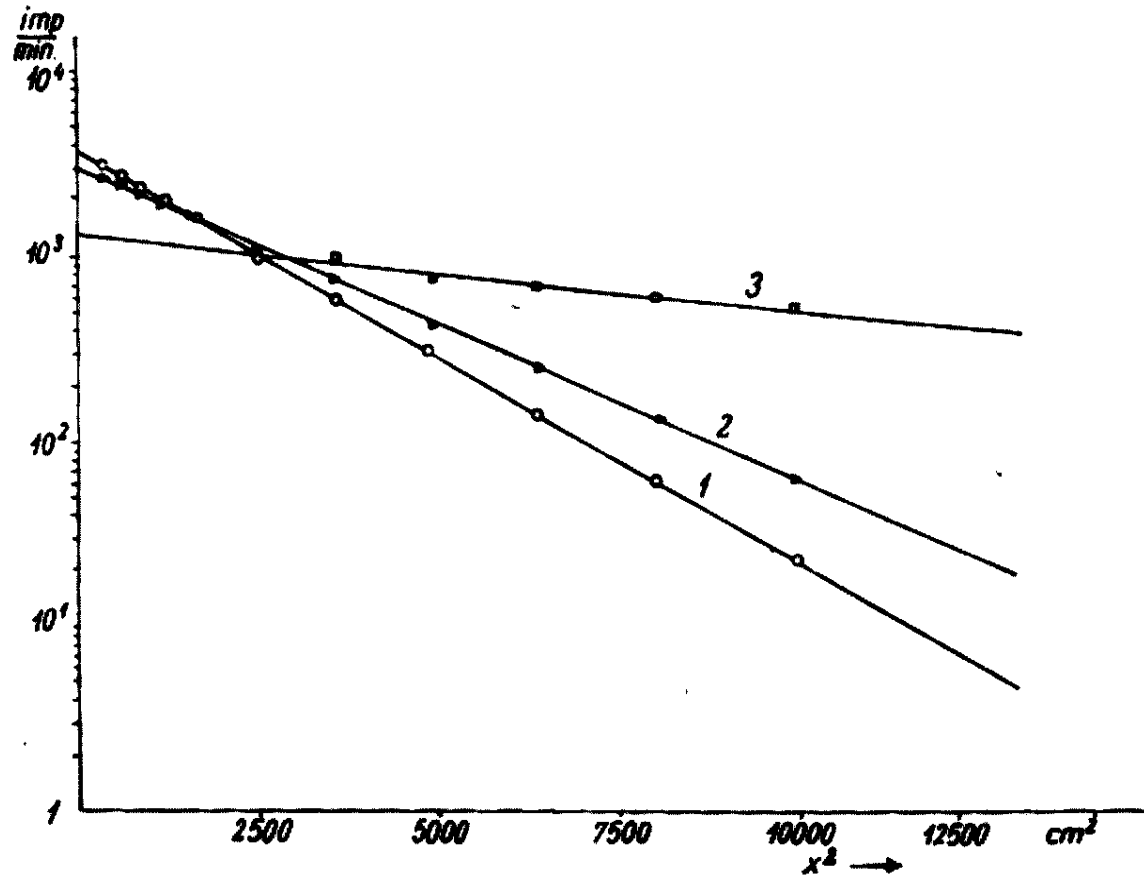
D: vékony huzal

E: az üveggömböt összetörő
vasnehezék

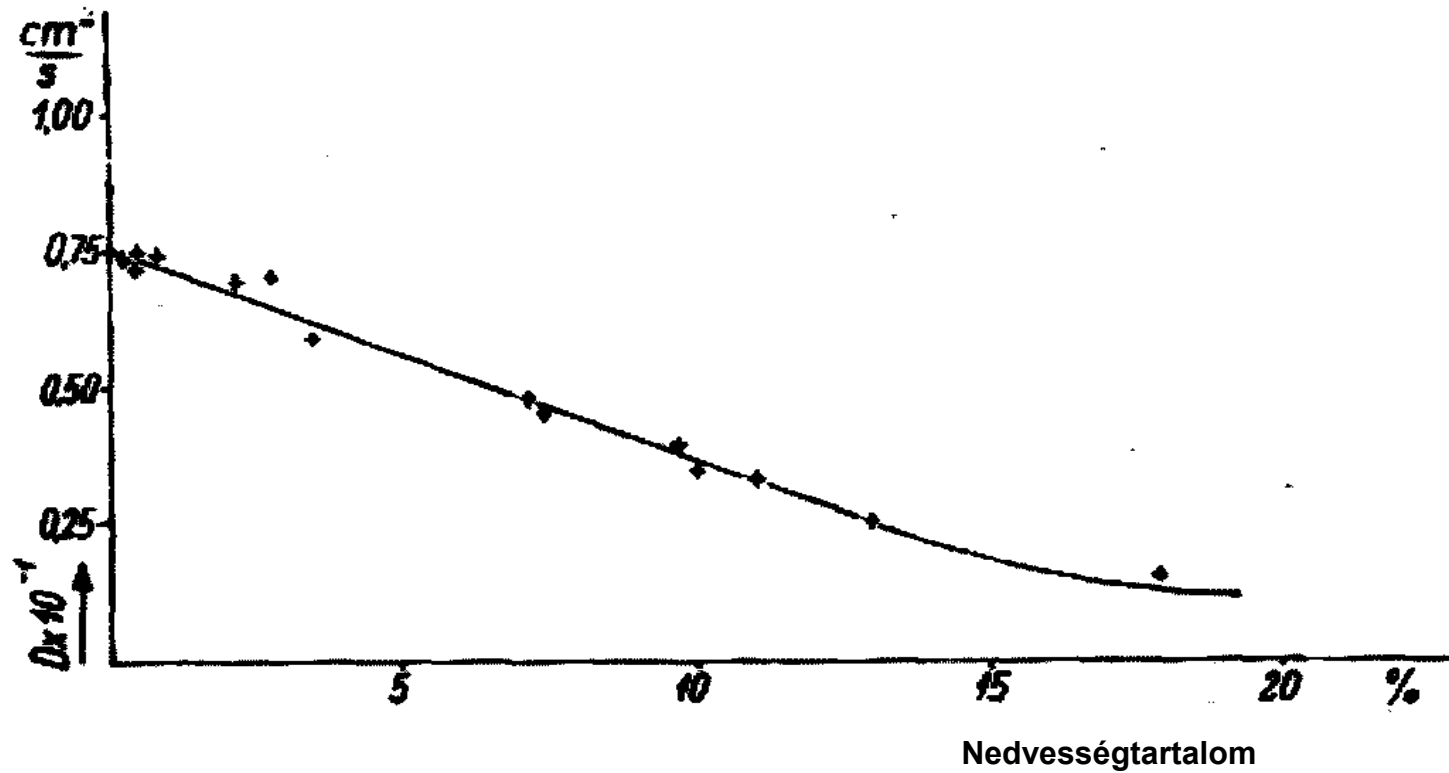
F: a radon eltávozására alkalmas
nyílás

G: a radont tartalmazó üveggömb

Rn-222 lineáris diffúziója homokban

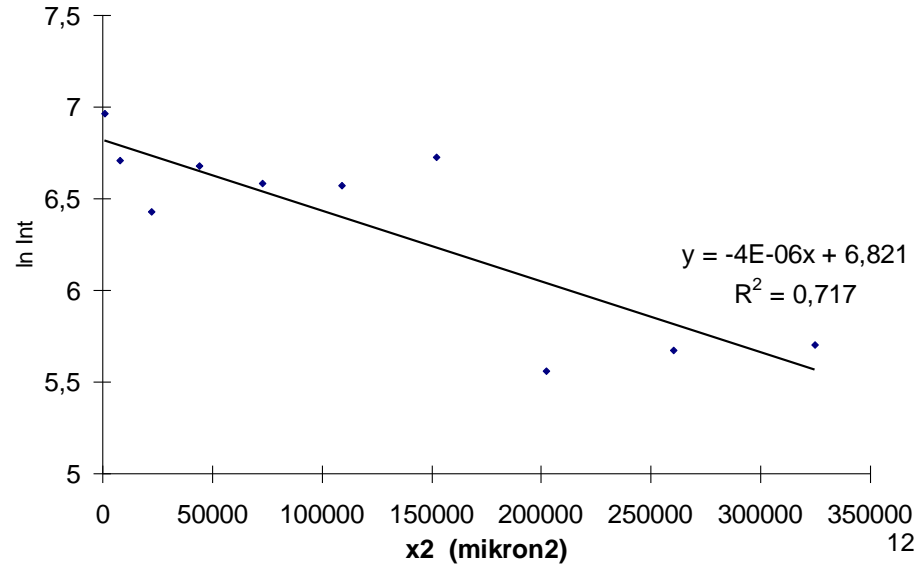


Rn-222 diffúziós együtthatójának változása a homok nedvességtartalmának függvényében

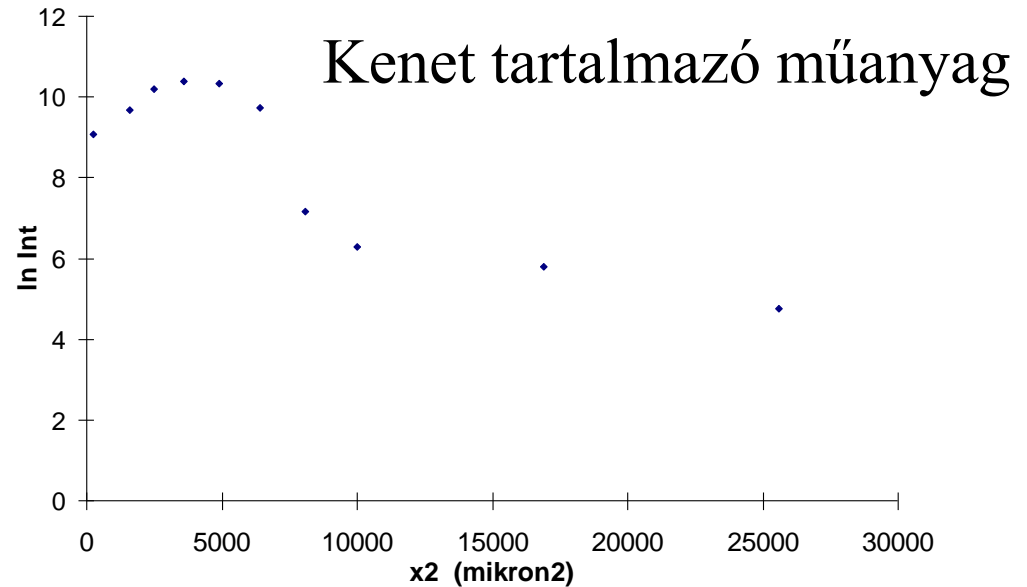


Higanygőz diffúziója műanyagban

1/1 minta szeletelt



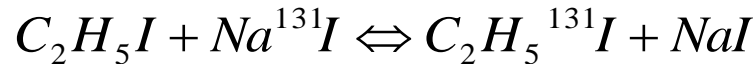
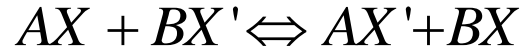
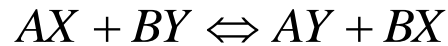
8/1 minta szeletelt



Csereáram meghatározása

- Csereáram fogalma
- Az ionátmenet a szilárd/oldat határfelületen izotópos módszerrel bizonyítható.

Izotópcseré homogén rendszerekben



$$a_B = \frac{[B']}{B} \quad a_A = \frac{[A']}{A}$$

[A'] a jelzett A vegyület aktivitása

[A] az A vegyület koncentrációja

[B'] a jelzett B vegyület aktivitása

[B] a B vegyület koncentrációja.

A rendszer összes aktivitása minden pillanatban állandó:

$$[A'] + [B'] = [A'_\infty] + [B'_\infty] \longrightarrow [B'] = [A'_\infty] + [B'_\infty] - [A']$$

[A'_∞] a jelzett A aktivitása egyensúlyban

[B'_∞] a jelzett B aktivitása egyensúlyban.

Egyensúlyban:

$$\frac{[A'_\infty]}{[B'_\infty]} = \frac{[A]}{[B]} \longrightarrow [B'_\infty] = \frac{[A'_\infty][B]}{[A]}$$

$$[B'] = [A'_\infty] + \frac{[A'_\infty][B]}{[A]} - [A']$$

Izotópcseré homogén rendszerekben

A jelzett A vegyület aktivitásának változása az idő függvényében:

$$\frac{d[A']}{dt} = R(a_B - a_A)$$

$$a_B = \frac{[B']}{B}$$

$$a_A = \frac{[A']}{A}$$

$$\frac{d[A']}{dt} = R \left[\frac{[B']}{[B]} - \frac{[A']}{[A]} \right] = \frac{R}{[A][B]} ([A][B'] - [B][A'])$$

$$[B'] = [A'_\infty] + \frac{[A'_\infty][B]}{[A]} - [A']$$

$$\frac{d[A']}{dt} = \frac{R}{[A][B]} ([A][A'_\infty] + [A'_\infty][B] - [A][A'] - [B][A']) = \frac{R}{[A][B]} ([A'_\infty] - [A'])([A] + [B])$$

$$\frac{d[A']}{[A'_\infty] - [A']} = R \frac{[A] + [B]}{[A][B]} dt$$

Izotópcseré homogén rendszerekben

$$\ln([A'_\infty] - [A']) = -R \frac{[A] + [B]}{[A][B]} t + C$$

A C integrációs állandó meghatározása: $t=0$ időpontban $[A'] = [A'_0]$.

$$C = \ln([A'_\infty] - [A'_0])$$

$$\ln \frac{[A'_\infty] - [A']}{[A'_\infty] - [A'_0]} = -R \frac{[A] + [B]}{[A][B]} t = -R' t$$

Pszeudoelsőrendű kinetika

$$\frac{[A']}{[A'_\infty]} = F \quad \text{és} \quad t=0 \quad [A'_0] = 0$$

$$\left(1 - \frac{[A']}{[A'_\infty]} \right) = (1 - F) = -e^{-R' t}$$

McKay-egyenlet