

La Radiochimie de Marie Curie à l'utilisation courante de l'énergie nucléaire

**XIV Journées Nationale de Radiochimie et de Chimie nucléaire
Orsay, 11 et 12 septembre 2014**

R. Guillaumont, M. Genet

**Chimie/Radiochimie/situation actuelle
Grandes étapes de la Science nucléaire
Méthodes de séparation des radioéléments/Bilans**

**Expériences historiques de Marie Curie/Méthodologie
Preuves radiochimiques de découvertes marquantes : isotopie, radioactivité artificielle,
fission de l'uranium, ...
Expériences historiques de Edwin McMillan, Philip Abelson, Glen Seaborg, Arthur Wahl,
Joseph Kennedy/méthodologie
Preuves radiochimiques des découvertes des premiers éléments transuraniens**

**Méthodes de la radiochimie
Génie radiochimique et matière radioactive**

One hundred years after the discovery of radioactivity, Radiochimica Acta, Special issue, 70/71, 1996

La chimie est la science de l'étude de la réactivité de la matière et également une industrie : un paramètre Q (seuil inférieur)

Comme la chimie la radiochimie est la science de l'étude de la réactivité de **la matière radioactive et aussi une industrie : deux paramètres, A,Q (sans seuil inférieur). Elle renferme des radionucléides et/ou des radioéléments. La mesure de A et de la « nature » des rayonnements nécessite des détecteurs.**

Les rayonnements ionisants alpha, bêta, gamma et les neutrons induisent dans la matière radioactive des transformations nucléaires et chimiques spontanées ou provoquées et y produisent de la chaleur de façons continues. Les effets dépendent de A. Les règles de radioprotection et les équipements pour la manipuler dépendent des rayonnements : α ou γ

En chimie le moteur de la réactivité est l'énergie de réorganisation des liaisons chimiques et éventuellement l'énergie des rayonnements non ionisants et de courants d'électrons. En radiochimie il existe un moteur supplémentaire, l'énergie de liaison des nucléons du noyau qui apparaît in fine sous forme d'énergie cinétique.

La radiochimie est née avec les découvertes des deux radioéléments Po et Ra par Marie et Pierre Curie en 1898. Le mot « radiochimie » a été proposé par Frederick Soddy en 1915.

Ces découvertes ont permis :

-l'essor de la « Science nucléaire » par étapes, en utilisant deux méthodes de séparation/concentration des radioéléments

-l'utilisation, courante aujourd'hui, de l'énergie du noyau (spontanée et/ou provoquée).

Domaines d'activité humaine où intervient l'énergie du noyau et la radiochimie

Energie nucléaire : 440 réacteurs électronucléaires, 31 pays développés, 366 GWe, 2620 TWh/an. 61 en construction (62 GWe). 124 arrêtés (38 GWe). 245 réacteurs embarqués sur 182 bâtiments. 515 arrêtés. 6 pays ont l'arme nucléaire (centaines-milliers de têtes)

Santé (diagnostic et thérapie) : 206 cyclotrons médicaux dont 30 dans des pays en voie de développement. 200 réacteurs de recherche (irradiations et production de radionucléides)

Recherche spécialisée et pluridisciplinaire (laboratoires nationaux et grands centres internationaux)

Remédiation environnementale (après dispersion accidentelle de matière radioactive)

Radioprotection (maîtriser la matière radioactive c'est protéger la santé, protéger la santé c'est respecter les règles de radioprotection fondées sur le comportement des radionucléides dans le vivant)

Prolifération/détournements

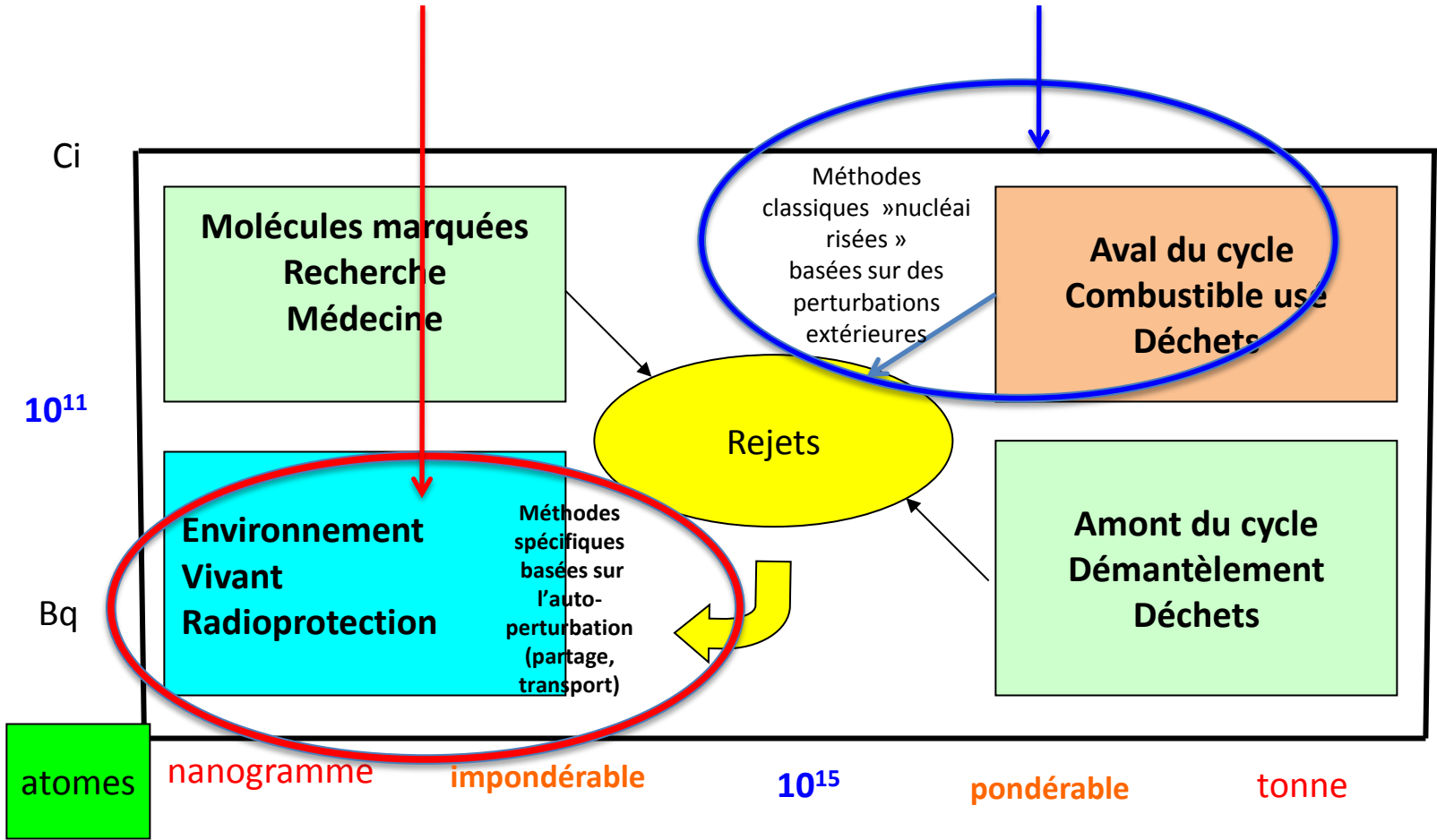
Applications diverses de sources radioactives (ionisation, polymérisations,)

.....

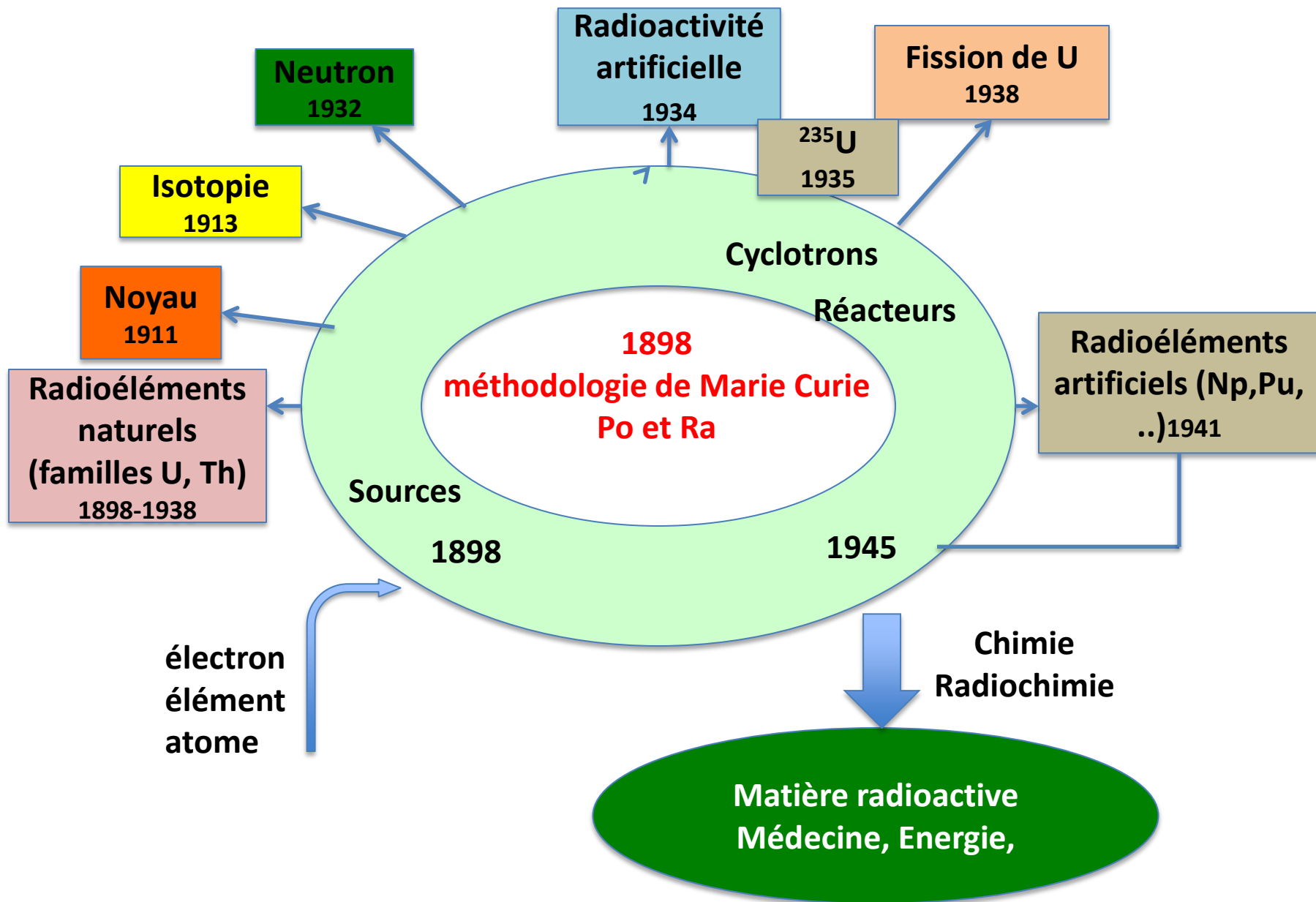
Couples A,Q et principaux domaines
 (T = Q/A, variables, mais > 1 min)
 α β γ et n, α ingestion, γ et n irradiation

Chimie à l'échelle des indicateurs

Chimie sous rayonnements,



Grandes étapes de la Science nucléaire



Sources	Emetteurs	Vie	Grandes découvertes
Polonium (α)	^{210}Po , 5, 53 MeV	mois	40 à 100 mCi, Radioactivité artificielle β^+, 1934 (a)
Dépôt actif du Ra Vie courte (3α, 2β, γ)	Dont : ^{222}Rn , α de 5,5 MeV ^{218}Po , α de 6,24 MeV ^{214}Po , α de 7,7 MeV	jours	1 mCi, Première réaction nucléaire, 1909 (b) 50 mCi, Noyau de l'atome, 1911 (c) 1 mCi, Neutron, 1932 (d)
Dépôt actif du Ra Vie longue (1α, 2β, γ)	Dont : ^{210}Bi , β de 1,2 MeV ^{210}Po	années	
Ra (α, β, γ)	^{226}Ra , α de 4,7 MeV et tous les émetteurs des dépôts actifs	années	
Dépôt actif du Th ($4\alpha, 2\beta, \gamma$)	Dont : ^{208}Tl , γ de 2,65 MeV	heures	
Po ou Ra ou Rn + Be (n, α, β, γ)	Réaction α (^{10}Be , n) ^{13}C	selon l'émetteur α	1 Ci Rn, Isotopes artificiels radioactifs dès 1934 (e) 1,2 Ci Ra, Fission, 1938 (f) (environ 10^7 n/Ci/s)
Accélérateur (d et n)	Réaction $^{10}\text{Be}(d, n)^{11}\text{B}$	Temps de faisceau	Premiers éléments transuranien, Np (g) puis Pu (h)

a) Irène Curie et Frédéric Joliot, b) Ernest Rutherford, c) Hans Geiger, Ernest Marsden, Ernest Rutherford, d) James Chadwick, e) Enrico fermi, f) Otto Hahn et Fritz Strassmann, g) Edwin McMillan, Philip Abelson, h) Glen Seaborg, Arthur Wahl, Joseph Kennedy

Méthodes de la radiochimie qui ont accompagné les grandes découvertes de la Science nucléaire, l'étude et la production/accumulation de la matière radioactive

1898-1940/45 : découvertes/étude et production

une seule méthode : **entraînement/co-cristallisation fractionnée** initiée par Marie Curie pour isoler Po et Ra (sulfure de Po/Bi et chlorure ou bromure de Ra/Ba entre 80-20°C).
Systèmes solides/solutions.

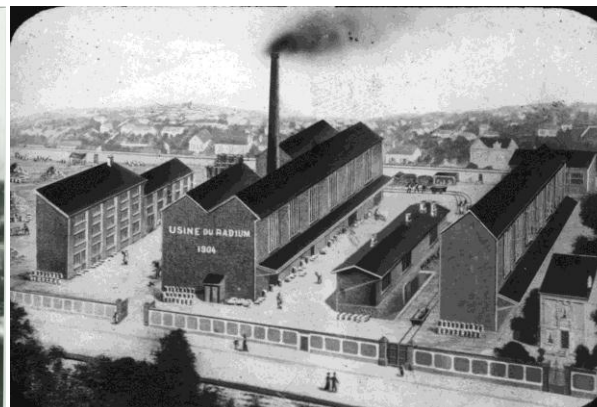
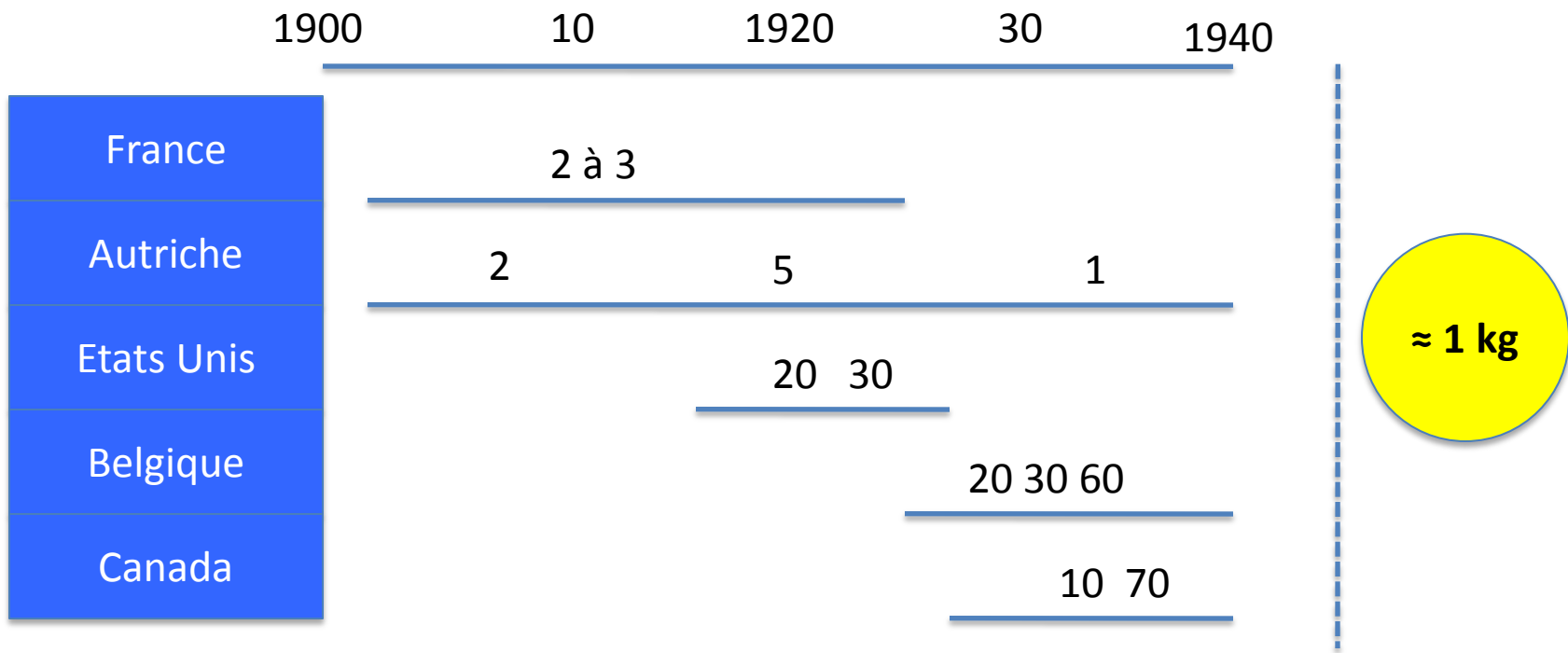
1940/45-2014 et plus : découvertes/étude mais surtout production

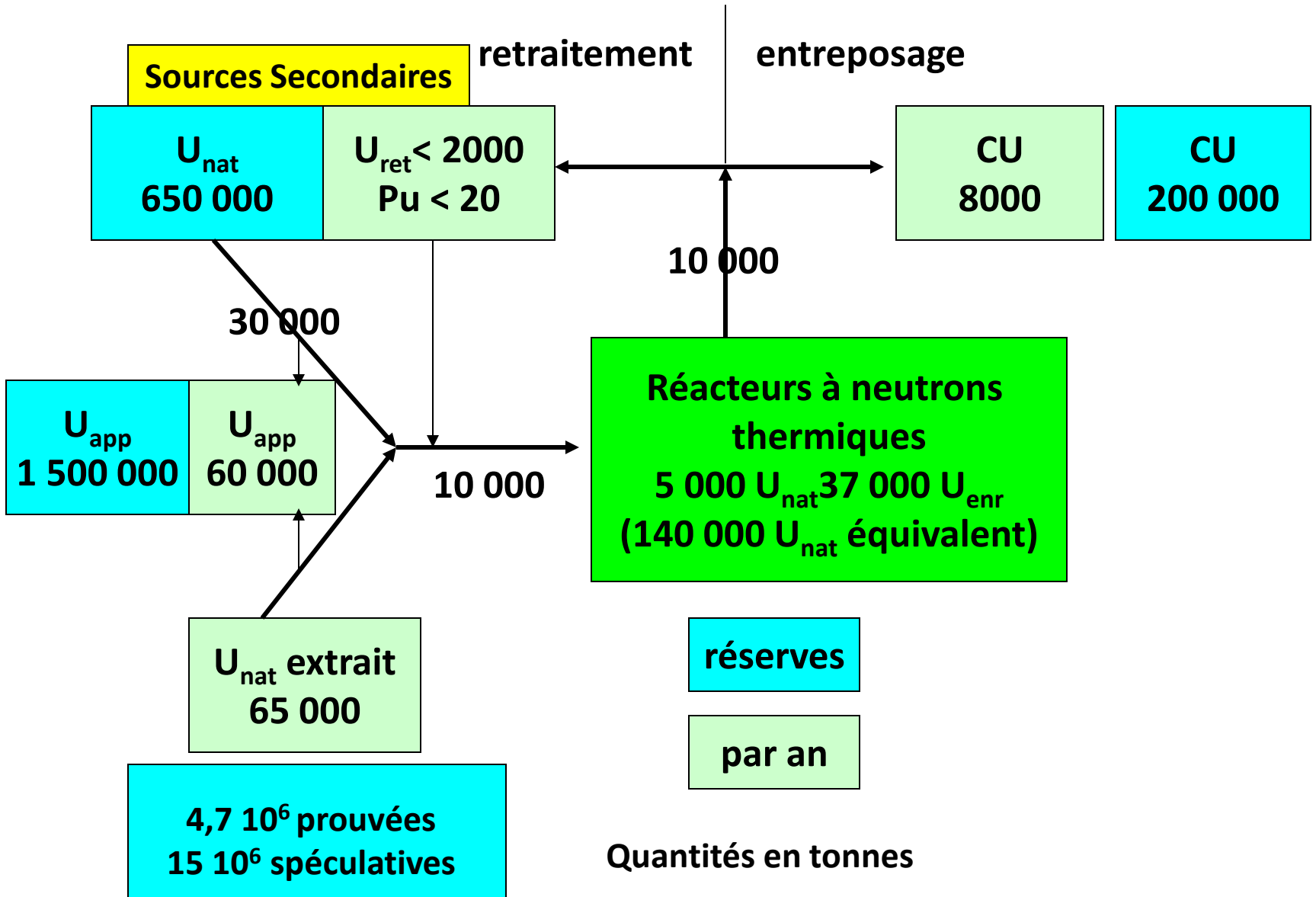
Développement de **l'extraction par solvant** jusqu'à **l'extraction par solvant à contre courant (CC)** qui a ouvert des possibilités exceptionnelles pour séparer les éléments dans des conditions acceptables de volumes des phases aqueuse et organiques. Systèmes solutions aqueuses/solutions organiques.

Ces méthodes ne sont que des expressions particulières du partage des éléments entre deux phases.

Développement de nombreuses autres méthodes fondées sur le partage des éléments: chromatographiques (résines) ... et de la **pyrochimie** (électrolyse en sel fondus et extraction entre métaux fondus pour la matière très radioactive (activité spécifique élevée)).

Production de Ra en g/an





Quantités en tonnes

Données 2010/2012

Passage de la co-précipitation à l'extraction par solvant

Passage du nucléaire militaire au nucléaire civil (1944 – 1950)

Réacteur plutonigène (150 t U, 1300 t C, eau) 100 g Pu/j (Hanford 1944, Mayak 1948)

Usines, USA

**T- 1944-57 Phosphate de bismuth/Pu
Juillet 1945, Alamogordo (10 kg Pu)**

**Cristaux mixtes anormaux
Bi(III)/Pu(IV)
Cycle redox
BiPO₄ / phosphate de Pu**

**S- 1952-67 Hexone
A- 1956-90 Purex**

Usines, Russie

**B- 1948-86 Triacétate U/Pu
Août 1949, Semipalatinsk (10 kg Pu)**

**Cristaux mixtes isomorphes
U(VI)/Pu(VI)
Cycle redox
NaUO₂(CH₃CO₂)₃ / NaPuO₂(CH₃CO₂)₃**

RT- 1976- Purex

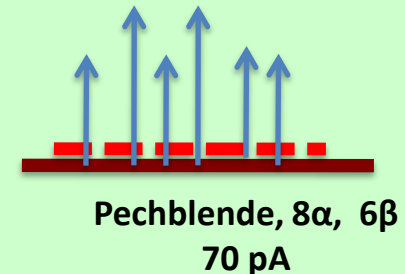
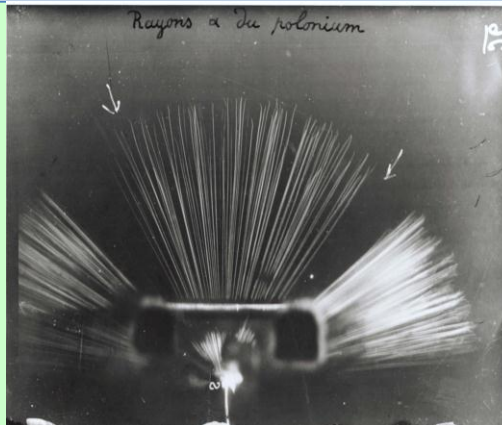
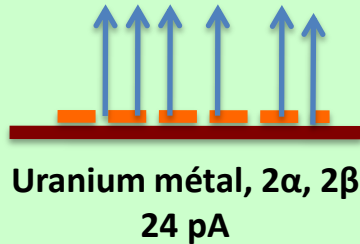
Réacteurs électronucléaires : 1951 USA, 1954 Russie

Expériences historiques de Marie Curie (1898)

Difficultés : très faibles quantités de matière, très faible radioactivité, auto-absorption des sources

Avantage : sensibilité et large plage d'utilisation de l'appareil de mesure (100 Bq à 2mCi).

Marie Curie ne mesure que les rayons alpha avec une chambre d'ionisation couplée à un quartz piézoélectrique (Pierre Curie)

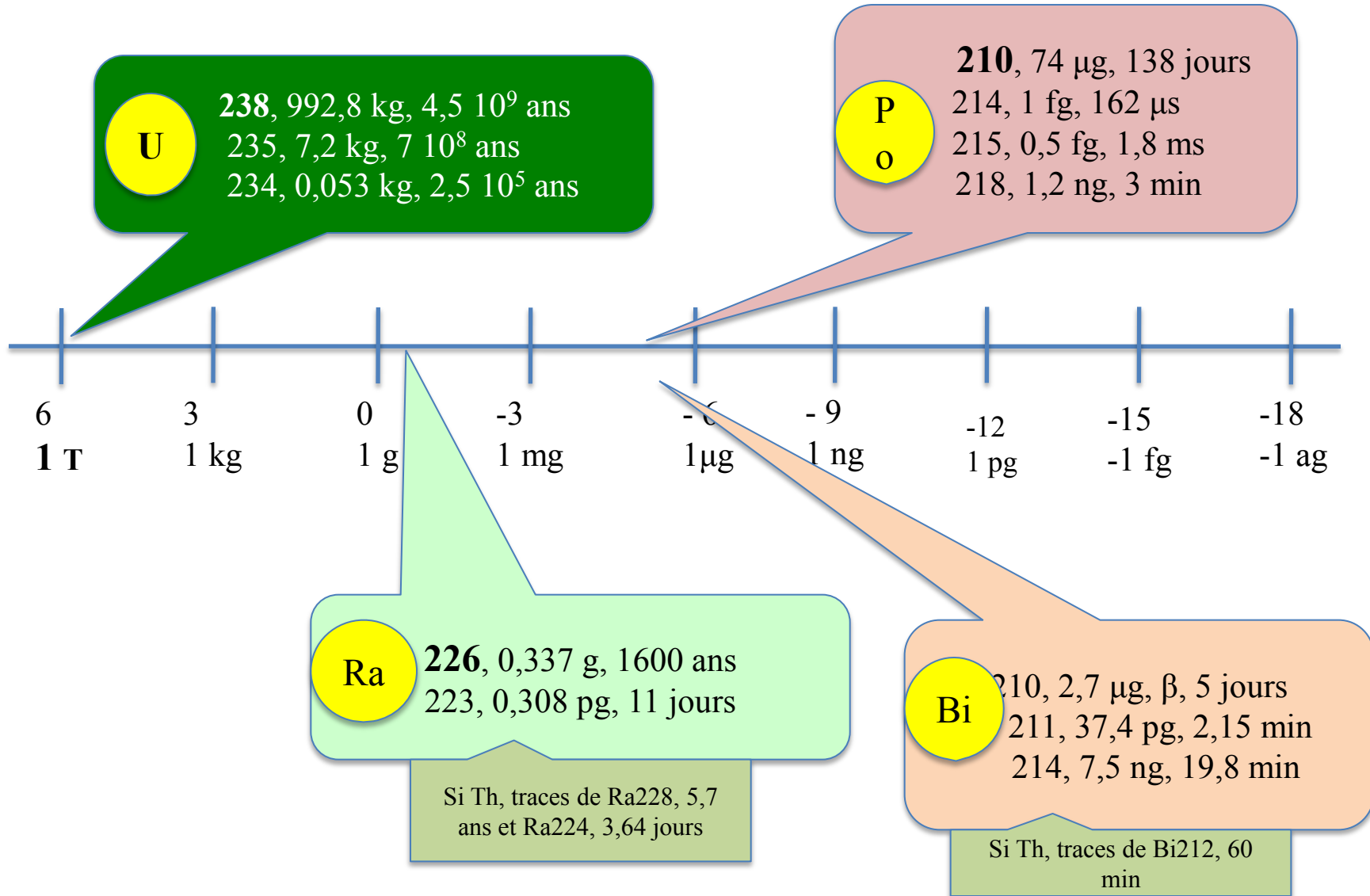


1 pA \approx 40 α /sec , 1 cm² de U métal (e > 0,1 mm) \approx 120 α /sec \approx 3 pA

1 mg de Ra à 1 m
délivre 8 mSv/h)

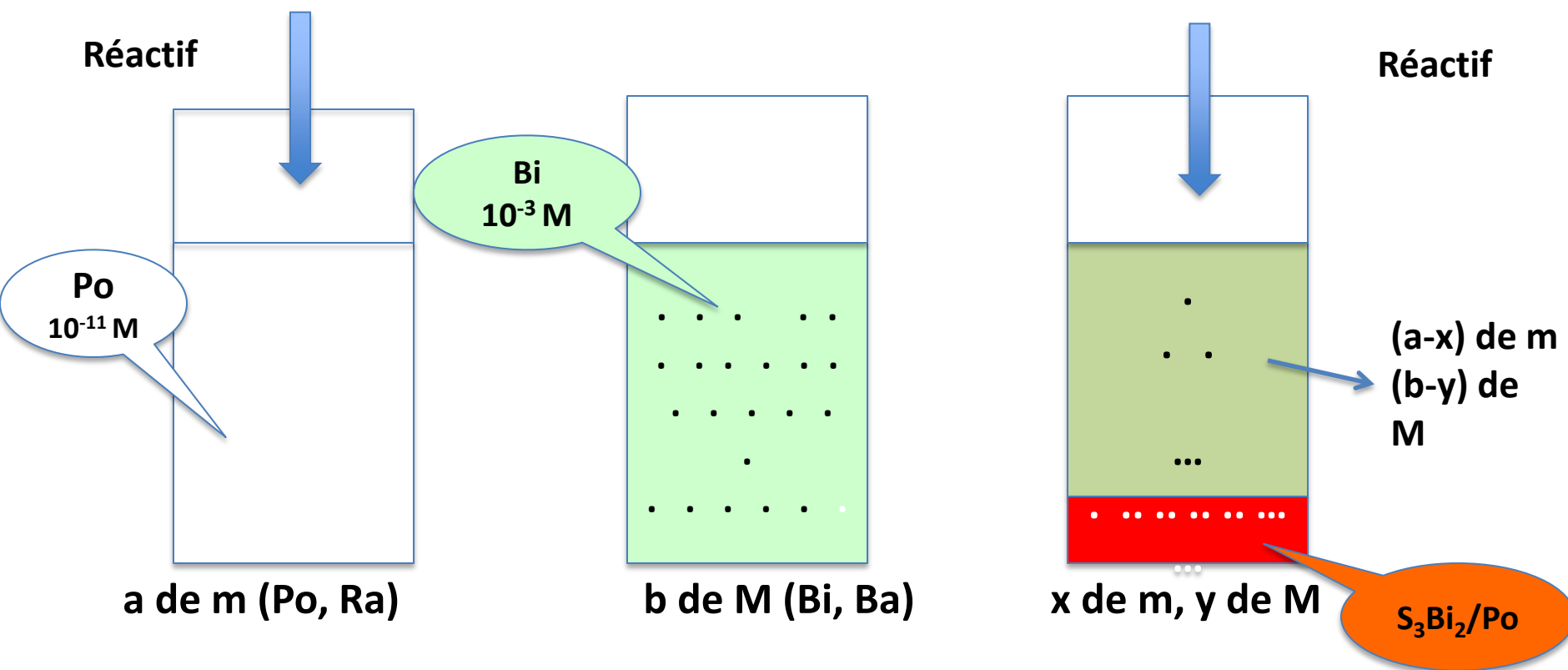
1 mSv/an correspond à
0,114 mSv/h

Minerais d'uranium (sans Th), tous les descendants ont même activité



Marie Curie pouvait mesurer la radioactivité de 1 picogramme de Po et de 5 nanogrammes de Ra mais elle s'est heurtée, pour découvrir Po et Ra, au comportement chimique d'un élément extrêmement dilué ! En dessous d'une certaine concentration il ne réagit plus tout seul vis à vis d'un réactif !

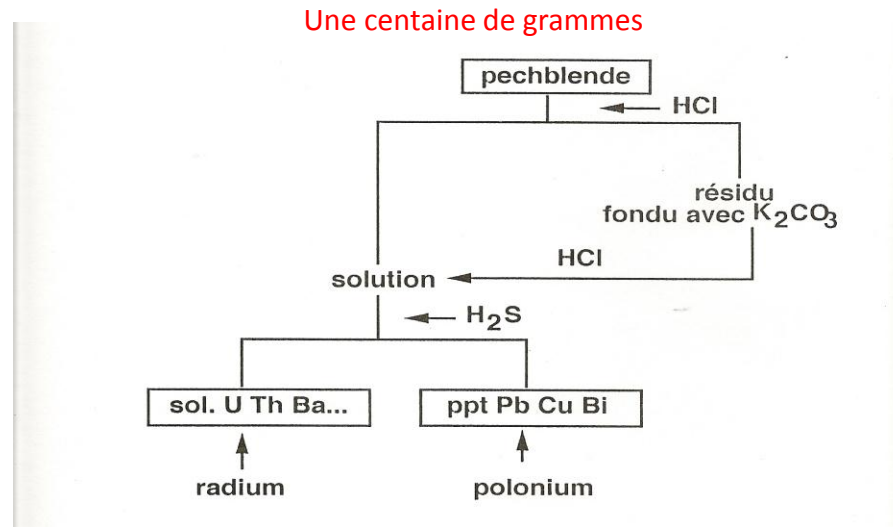
Expérience virtuelle



$$x/y = F (x - a)/(y - b)$$

Tous les mécanismes sont possibles

Expérience réelle



Sur une substance nouvelle radioactive contenue dans la pechblende, P. et M. Curie, CRT 127 (1898) 175-178

Sur une substance nouvelle fortement radioactive contenue dans la pechblende, P. et M. Curie, G. Bémont, CRT 127 (1898) 1215-1217

Marie Curie découvre que le Po se concentre de plus en plus dans le sulfure de Bi et que le Ra se concentre de plus en plus dans le carbonate de Ba au cours d'opérations successives de précipitation-dissolution-précipitation.

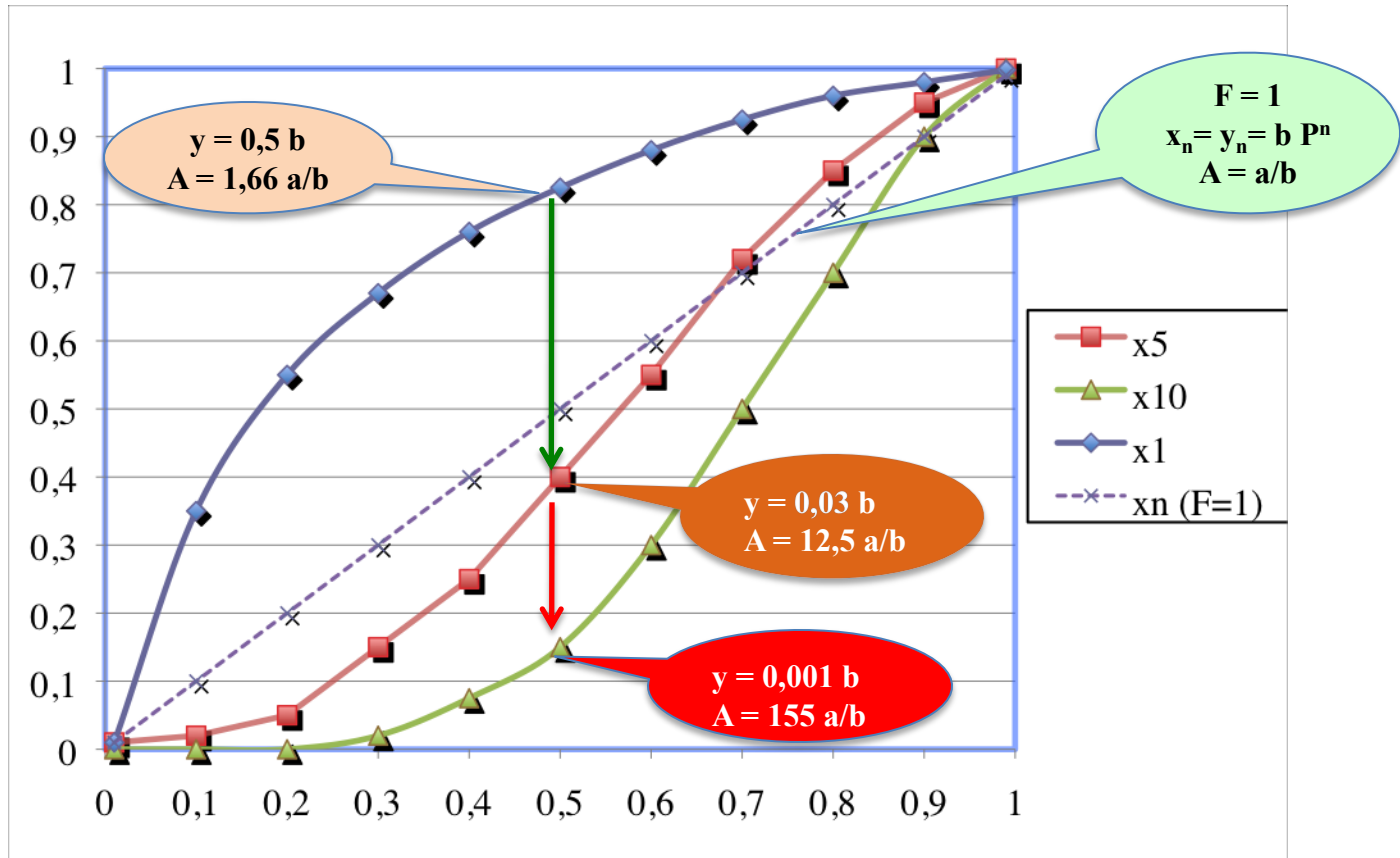
Il en découle une méthodologie d'étude de la matière radioactive dès 1898

- Entraîner la matière invisible (une radioactivité donnée) par de la matière visible (Po par Bi et Ra par Ba)
- Enrichir le précipité par précipitation fractionnée

Si l'enrichissement n'est pas possible il s'agit de deux isotopes (après 1913)

Les lois à la base de ce comportement seront formalisées plus tard (1925, 1935).

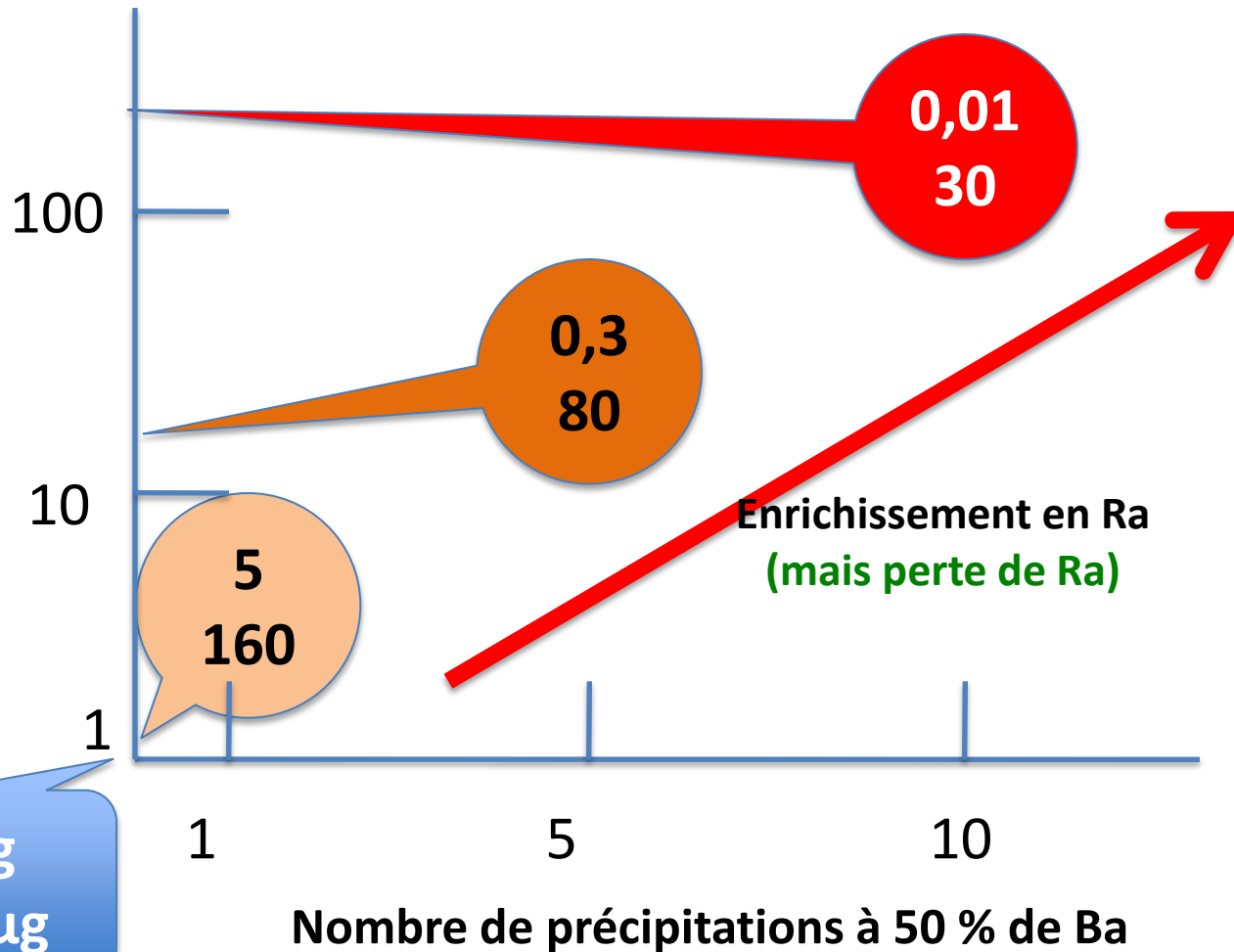
% de m (Ra) en fonction du % de M (Ba) dans le précipité pour F = 5
 x_n/a en fonction de $P = \% \text{ de } y \text{ précipité}$, $F = D(m)/D(M)$



a, quantité totale de m (Ra); **b**, quantité totale de M (Ba); **x**, quantité de m (Ra) dans le précipité; **y**, quantité de M (Ba) dans le précipité, **F**, facteur de fractionnement, **n**, nombre de précipitations ($y_{\max} < b$)

$$x_n = a [PF/(1-P) + PF]^n, y_n = b P^n, A = a/b [F/(1-P) + PF]^n$$

Augmentation de la radioactivité par gramme de Ba



Recherches après 1900

Comprendre l'origine des « radioactivités » naturelles issues de U et Th (T, énergies, filiations,)

Chimie des « radioactivités » par entraînement (y compris détermination des DO et premiers colloïdes-nano)

Irradier des cibles d'éléments légers et de l'uranium avec des sources : α puis neutrons après 1932, $E_\alpha \gg E_{\text{chimique}}$, $E_n \geq$ ou $< E_{\text{chimique}}$

Moyen d'irradiation: sources de radioéléments naturels Po, Ra, Rn ..(limité par dépôt de matière, irradiation non directionnelle, ...), cyclotron 1930 (irradiation directionnelle, ...)

Mesure/Caractérisation de la radioactivité : chambre ionisation/écrans Cu, Al, GM 1908/12/22, Chambre Wilson 1911 , ...(voir compléments)

Autres : spectromètre de masse, 1919

isotopie

Cs	Ba	La
?	Ra	Ac

Entraînés par Cl_2Ba , enrichissement possible

Entraînés par Cl_2Ra , enrichissement impossible

1898
Ra (^{226}Ra)
1620 ans

1789
U

1907
MsTh I (^{228}Ra)
5,7 ans

1828
Th

1902
ThX (^{224}Ra)
3,6 jours

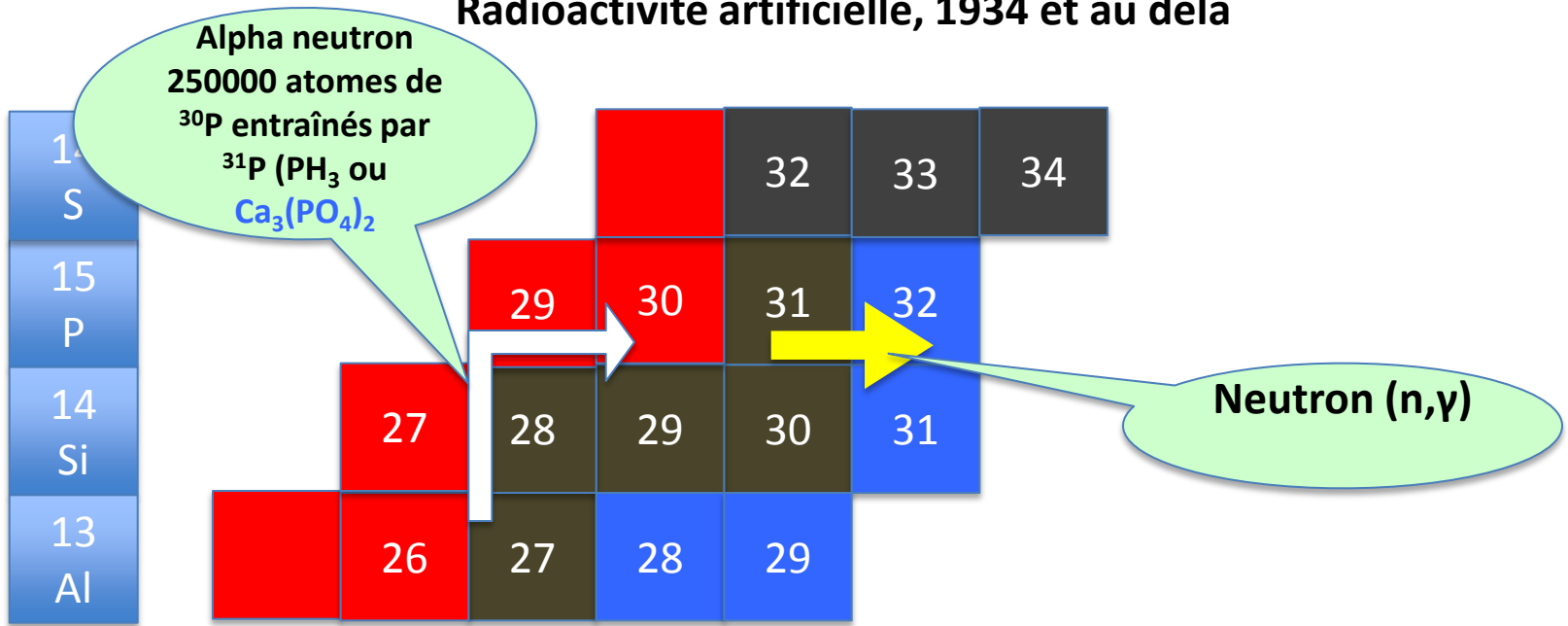
1905
RdTh
1,9 an

1905
AcX (^{223}Ra)
11,4 jours

1902-1902
Ac
22 ans

Situation vers 1910

Radioactivité artificielle, 1934 et au delà



Émetteur bêta plus



Émetteur bêta moins



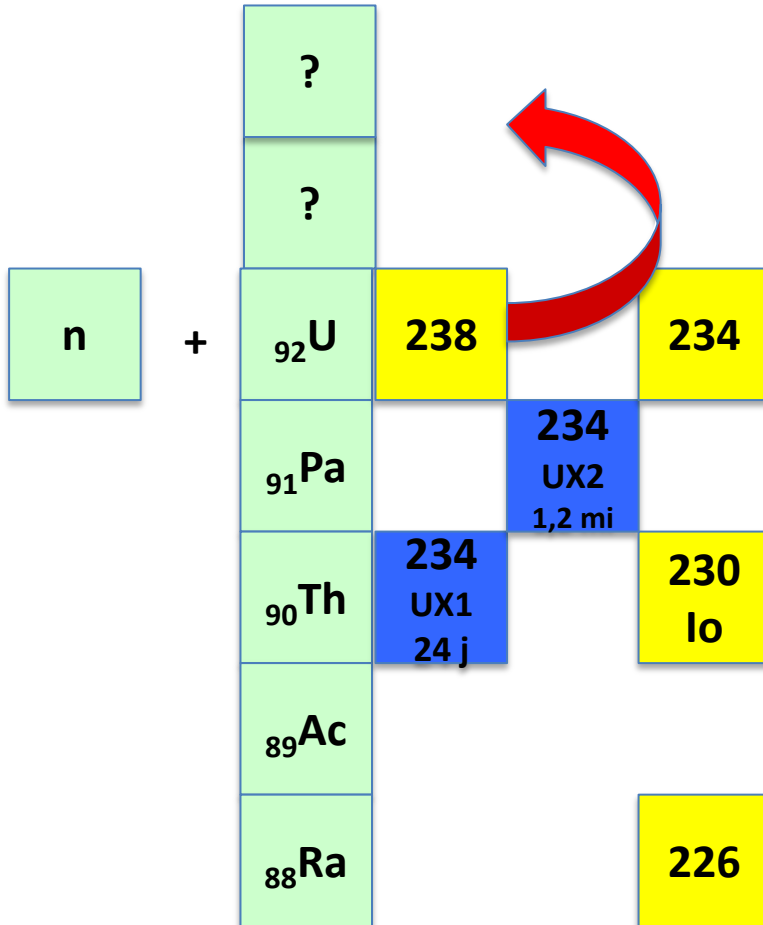
Stable

β^+
A: 100 mCi of ^{210}Po , 15 min, $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$, ^{30}P , 2,5 min
 $^{30}\text{P} \rightarrow ^{30}\text{Si} + e^+ (e^+ + e^- = 2\gamma)$
 $\approx 10^{-6}$ à 10^{-7} atome/ α

β^- post 1935, A : neutrons produits par $\text{Be}(\alpha, n)\text{C} \approx 10^7 \text{ n/Ci/s}/4\pi$,
 $^A\text{M}(n, \gamma)^{A+1}\text{M}$ et production de $_{z+1}\text{M}$ par décroissance β^- de ^{A+1}M .
Quelques milliers d'atomes de ^{A+1}M ou $_{z+1}\text{M}$ entraînés sans ou avec enrichissement par des composés de ^AM ou des homologues de $_{z+1}\text{M}$.

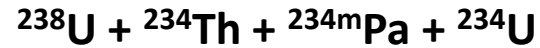
Réaction $np, n\alpha$, sur M légers et $n\gamma$ sur M lourd

Irradiation de U pour aller plus loin que Z = 92



Production

Sources: (α , Be) $\approx 10^7$ n/s/Ci/ 4π ,
Cyclotron : 10^{-3} μ A/ $\alpha \approx 100$ mCi de Po



Activité 4 à 5 fois celle de U au GM
Entraînés par $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en milieu
carbonate (U en solution)

U précipité $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$

5	Hf	Ta	W	Re	Os
6	Th	Pa	U	Np	Pu



Emetteur bêta moins



Emetteur alpha

Fission 1939

Nombreux déboires, nombreuses hypothèses

<p>Connu depuis Marie Curie</p> <p>300 μg $^{226}\text{Ra}/\text{kgU}$</p> <p>Précipités de Ra + Ba</p> <p>Enrichissables en Ra</p>	<p>U (purifié) + n = TU? TU donne X(Ra?) Y (?) Z (?) ... (activités de 25 min à qq j)</p> <p>X(Ra?) précipitable par le Ba</p> <p>Précipités non enrichissables en X(Ra?)</p> <p>Question : effet de concentration en X(Ra) ??</p>	<p>Expérience test</p> <p>400 ng de $^{228}\text{Ra}/\text{kgTh}$</p> <p>Précipité de $^{228}\text{Ra} + \text{Ba}$</p> <p>Enrichissable en ^{228}Ra</p> <p>Pas de problème de concentration</p>	<p>X(Ra?) n'est pas du Ra mais du Ba</p> <p>La fission est découverte avec 3 millions d'atomes de ^{140}Ba, T = 12j (10 g U irradié 12 h avec 10^4 n/cm²/s</p> <p>Détecteur GM</p>
--	---	--	--

Comme la radioactivité artificielle avait ouvert l'utilisation des radionucléides en médecine, la fission ouvre la perspective de l'utilisation de l'énergie du noyau par réactions nucléaires en chaîne et la production de transuraniens. 1940 marque un tournant : les USA entrent en scène à Berkeley.

McMillan et Abelson découvrent que les PF s'échappent d'une mince cible de U irradiée aux neutrons (en même temps que Joliot), par recul, et qu'une « activité de 2,3 j » qui reste dans U peut être séparée de U, par « entraînement » lors un cycle redox . Le Np est découvert ainsi que la « 4^{ième} famille » artificielle.

Seaborg, Whal et Kennedy découvrent qu'une « activité alpha de 20j » produite par l'irradiation de U aux deutons et en filiation avec une « activité bêta de 2,1 j » peut être séparée de U par « entraînement » lors de deux cycles redox. Le Pu est découvert.

Radioactive recoil from uranium activated by neutrons, E. McMillan, Physical Review, 55 (1940)510, Letter to the Editor, February 17, 1939, Radiation Laboratory, University of California, Berkeley.

E. McMillan Ph. Abelson, Physical Review, 57 (1940)1185-86

Radioactive element 94 from Deuteron on Uranium, G.T. Seaborg, A.C Whal, J.W. Kennedy, The Physical Review, 69 (1946)366-367, Letter to the Editor, January 28, 1941 and March, 7, 1941, Department of Chemistry, Radiation Laboratory, University of California, Berkeley.

McMillan et Abelson irradient une cible mince de $U_2O_7(NH_4)_2$ avec un faisceau de neutrons produit au cyclotron [$^{10}Be(d,n)^{11}B$], 1h, 100 microA. Il s'intéressent à l'activité β^- de 2,3 j

$\beta^- \neq Re$: pas d'entraînement par ReS_2 , Re_2S_7 , Re métal (Zn) ReO_3 (O_3)

	Entraînement par	β^- ?	U		β^- ?	U (connu)
S	LaF_3	oui + autres activités	non	$\beta^- \neq U$ $\beta^- \approx U$	IV	VI
+ BrO_3^-	CeF_3	non	non		V	VI
	$(CH_3CO_2)_2$ UO_2	oui	oui		V	VI
+ SO_2	CeF_3 $(IO_3)_4Th$ $Th(O_2)_2$	oui	non		IV	VI
S : solution de dissolution de la cible						

$\beta^- = ^{239}Np$

Preuve chimique à partir de la solution réductrice. $\downarrow \beta^-$ toutes les 20 min, A de $\downarrow \beta^-$ décroît avec une période de 23 min, donc β^- de 2,3 j est le fils d'une activité de 23 min.

Processus : $^{238}U(n, \gamma) ^{239}U$, 23 min donne $^{239}Np \beta^-$ 2,3 j.

^{239}Np isolé par cycle redox BrO_3K/SO_2

Np \neq terres rares

^{239}Np doit donner $Z = 94$, $A = 239$. Nécessité d'augmenter la production de ^{239}Np ($^{238}\text{U}(^2\text{H},n)^{239}\text{U}$?). 1 h, 200 microA, ^2H de 16 MeV.

5,5 g de U_3O_8 irradié par des deutons et des neutrons au cyclotron. Dans le Np irradié aux deutons isolé existent une activité bêta ($E_{\text{max}} = 1$ MeV) différente de celle de ^{239}Np ($E_{\text{max}} = 0,5$ MeV) donnant une activité alpha de 20 j (parcours 3,9 cm/air) : α ?

	Entraînement par	α ?	^{239}Np		α ?	^{239}Np
S	CeF_3	oui + autres	oui + autres	$\alpha? \neq \text{Np}$	IV	IV
+ BrO_3^-	CeF_3	oui	non		IV	V
+ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / Ag^+	CeF_3 ThF_4	non	non		VI	VI
+ SO_2	CeF_3	oui	oui		IV	IV

$\alpha? = \text{Pu}$

$^{238}\text{U}(^2\text{H},2n)^{238}\text{Np}$, ^{238}Np , 2,1 j, β^- donne ^{238}Pu , 78 a
 $^{238}\text{U}(^2\text{H}, n)^{239}\text{Np}$, ^{239}Np , 2,3 j, β^- donne ^{239}Pu , 23000 a

Oxydation par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Ag}^+$ sépare Pu des PF

1,2 kg de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ irradié 2 j aux neutrons du cyclotron. U extrait au diéthylother. Solution aqueuse oxydée par BrO_3K , ^{239}Pu co-précipité avec LaF_3 , LaF_3 mis en solution puis enrichissement en ^{239}Pu par 6 co-cristallisations, obtention de 0,5 microgramme de ^{239}Pu .

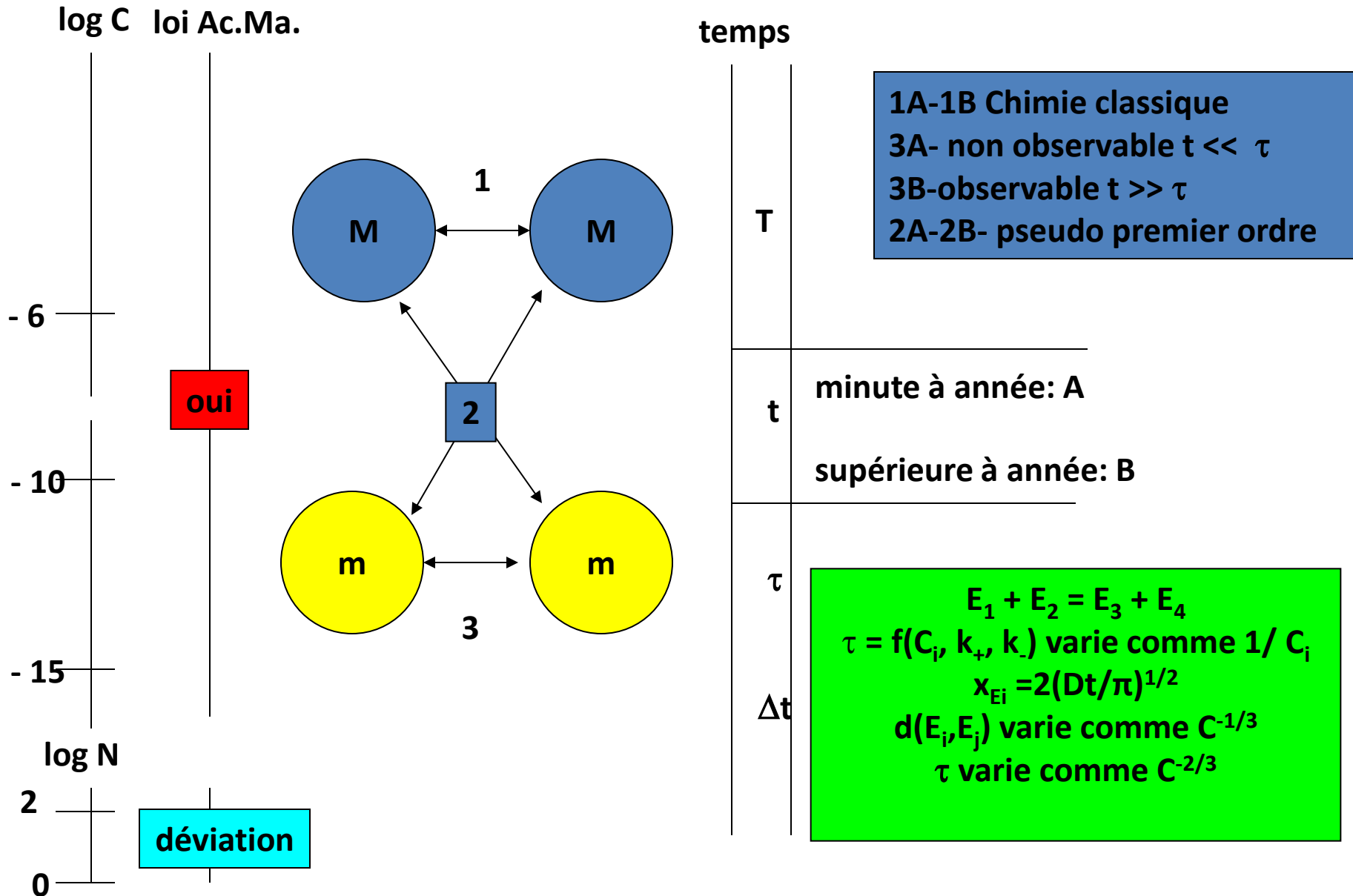
^{239}Pu est fissile (50 fois ^{235}U !)

x kg de U_3O_8 irradiés aux neutrons du cyclotron. Np(IV), Pu(IV), PF, co-précipité avec LaF_3 , LaF_3 mis en solution puis cycle redox $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Ag}^+$, SO_2 , Pu et Np co-précipités avec LaF_3 , LaF_3 mis en solution puis oxydation par BrO_3^- et co-précipitation avec LaF_3 , obtention de 2,8 microgramme de $^{239}\text{PuO}_2$.

Ce n'est qu'avec des réacteurs nucléaires que l'on a obtenu ensuite des quantités macroscopiques de Pu, produites par des successions de processus nucléaires compliqués à partir de U contenu dans le combustible nucléaire. Les procédés de séparation ont longtemps reposé sur l'utilisation de cycles redox et d'entraînements/co-précipitations de Pu avec La/CeF_3 ou BiPO_4 qui entraîne seulement Pu(IV) sans entraîner ni Np(V) ni U(VI).

Aujourd'hui on utilise le procédé Purex dans les usines de retraitement du combustible nucléaire irradié (Pu militaire) ou usé (Pu civil).

Les méthodes de la radiochimie (diapo 4) tiennent compte des observables possibles selon Q, T, t qui gouvernent cinétique et thermodynamique des réactions.

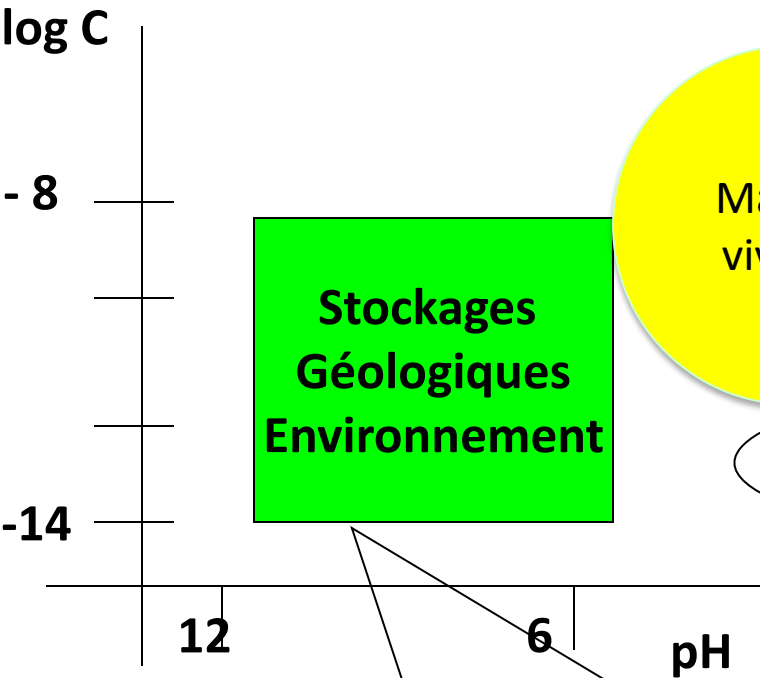
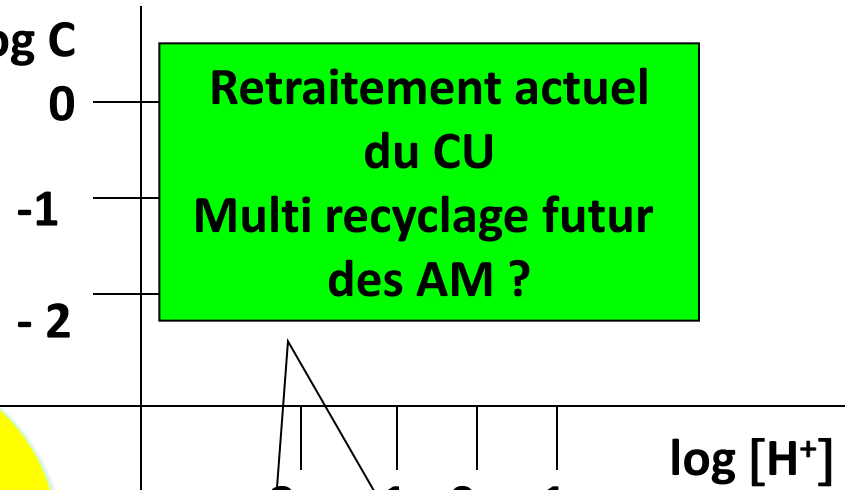


Chimie en solution et aux interfaces
Deux mondes distincts

Retraitement actuel
du CU
Multi recyclage futur
des AM ?

Stockages
Géologiques
Environnement

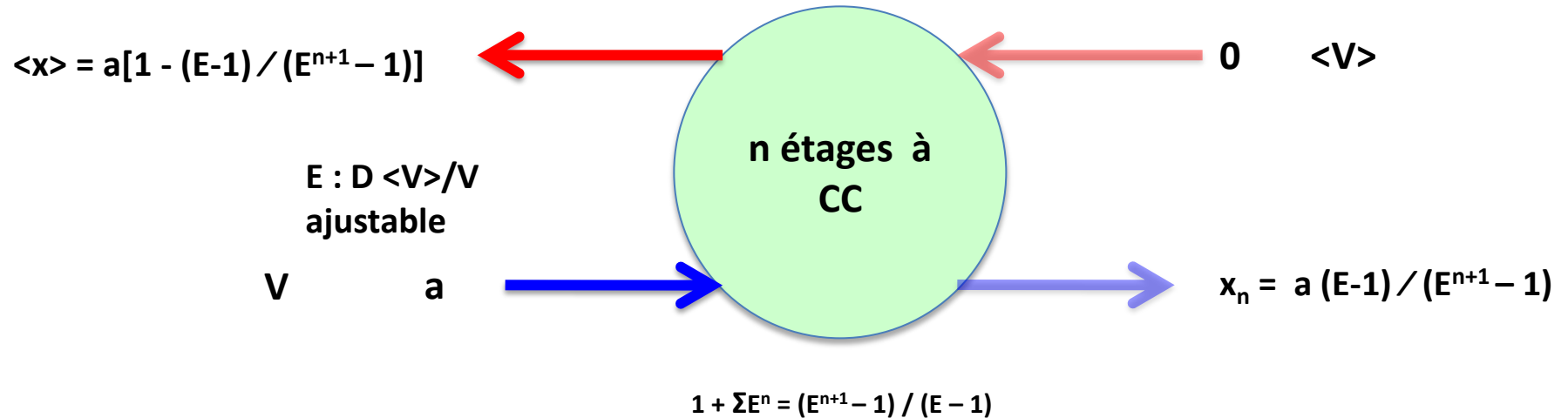
Matière
vivante



Pas de perte de matière visible par
effet de surface

Perte possible de matière visible par
effets de surface

L'extraction par solvant à **contre courant (CC)** ouvre des possibilités exceptionnelles pour séparer un ou plusieurs éléments dans des conditions acceptables de volumes des phases.



m et M

a de m et b de M dans la phase aqueuse, $\langle x \rangle$ et $\langle y \rangle$ de m et de **M** dans la phase organique

Pour $\langle V \rangle$ et V donnés, le choix du % d'extraction, E , ($P = \langle x \rangle / a$) fixe n mais aussi $\langle y \rangle$. Pour augmenter le facteur de décontamination qui s'ensuit $F = \langle x \rangle / \langle y \rangle$ il faut diminuer D_M .

Possibilités théoriques à la mesure de l'imagination de trouver des réactifs pour avoir D_m et D_M convenables

Pas de limite théorique sur la récupération de m ($\langle x \rangle = a$) et la pureté, mais limites pratiques sur n .

Conclusion

L'ère de **la radioactivité et de la radiochimie** a été ouverte de 1896 à 1898 notamment avec les découvertes de Po et Ra.

L'ère **du nucléaire** a été ouverte entre 1938 et 1940. Elle a été initiée en 1934 par la découverte de la radioactivité artificielle.

Les conséquences des découvertes successives ont lentement mais profondément marqué **la chimie**. La structure de l'atome a été comprise comme un système organisé d'un noyau et d'électrons et les propriétés des éléments et de leurs composés ont été examinées sur la base des structures électroniques des atomes, des molécules et des composés.

Puis les chimistes ont utilisé les propriétés des radionucléides pour faire de la chimie dans tous ses domaines ce qui les a conduits à considérer les réactions chimiques avec un nouveau regard (**Chimie des indicateurs, échanges isotopiques, mécanismes, ..**).

Quelques domaines sont plus spécialement marqués par l'utilisation ou la mise à profit des rayonnements (**Chimie à l'échelle des indicateurs, méthodes de partage et de transport**)

En retour les connaissances en chimie ont permis d'étudier les **éléments transuraniens** comme tous les autres éléments et d'utiliser l'énergie de fission en préparant par exemple du **plutonium pur** et des combustibles nucléaires.

Aujourd'hui la « **matière radioactive** » dont les premiers lots ont été ceux de composés de Ra est une matière particulière que l'on a à gérer dans plusieurs domaines et en particulier dans les domaines de la médecine et de de l'énergie nucléaire.

Etapes historiques vers l'«atome»

1895 Découverte des rayons X (Wilhelm Conrad Roentgen)

1896 Découverte de la radioactivité de l'uranium (Antoine Henri Becquerel)

1897 Mise en évidence de l'électron (dont le nom est proposé en 1894 par Johnstone Stoney) comme un corpuscule de charge négative et de masse très faible et première mesure du rapport de sa charge sur sa masse (Joseph John Thomson). La charge et la masse seront mesurées avec précision en 1902 (Robert Millikan). L'idée que l'électricité était granulaire existait suite aux travaux de Faraday sur l'électrolyse

1898 Découverte du polonium et du radium (Marie et Pierre Curie) suite à la constatation faite par Marie Curie que la pechblende était plus active que l'uranium métallique récemment préparé par Henri Moissan.

1898 Découverte de la radioactivité du thorium (Gerhardt Schmidt et Marie Sklodowska-Curie)

1899 Distinctions entre rayonnements alpha chargé positivement, bêta chargé négativement (Ernest Rutherford) et gamma sans charge (1900 Paul Villard). Elles sont fondées sur les résultats de l'utilisation de l'uranium (Rutherford) et du radium (Villard) comme sources, d'écrans et de la chambre à ionisation

1900 Notion explicite de Période radioactive à partir de l'émanation du thorium (Ernest Rutherford)

1902 Démonstration expérimentale que la charge de la particule alpha est +2 (Ernest Rutherford) puis qu'elle donnent de l'hélium (Frederick Soddy, William Ramsay). Ce n'est qu'en 1911 qu'elles sont identifiées comme des noyaux d'hélium (Frederick Soddy).

1900-1902 Démonstration que les particules bêta sont identiques aux rayons cathodiques, mais que leur énergie est en général plus grande (expériences menées en Autriche, en Allemagne, en France et en Angleterre).

1903 Lois de la radioactivité. La radioactivité correspond au changement d'un élément chimique «associé à une radioactivité» en un autre, avec émission d'une particule. C'est une désintégration. L'atome n'est pas indivisible (Ernest Rutherford et Frederick Soddy)

1903 Premier modèle d'atome (Joseph John Thomson). Il est constitué d'une sphère positive uniformément chargée et d'électrons corpusculaires en son sein. La taille de l'atome est de l'ordre de 10^{-10} m (Angstrom), il est neutre. L'idée d'un tel atome avait été émise cette même année par William Thomson (lord Kelvin).

1904 Les électrons ont des mouvements circulaires (Joseph John Thomson).

1909 Mesure du nombre d'Avogadro dans divers liquides, dont l'eau, suite aux travaux d'Einstein de 1905 (Jean Perrin). En 1866 Loschmidt avait déterminé la taille d'une molécule (environ 10^{-10} m) et estimé le nombre de molécules dans un volume donné de gaz, confirmant l'hypothèse d'Avogadro. La notion de mole est établie.

1909 Expériences de Hans Geiger et Ernest Marsden, qui conduisent Ernest Rutherford en 1911 à découvrir l'existence d'un noyau dans l'atome, un dix millième fois moins étendu que l'atome, qui peut alors être représenté par un modèle planétaire. Les expériences ont été réalisées sur des feuilles d'or avec des sources intenses d'émanation du radium (50 milligrammes de radium).

1910 Isotopie (Frederick Soddy) Plusieurs « éléments associés à différentes radioactivités » ont les mêmes propriétés que le radium, ils doivent être dans la même case de la classification périodique. Le nom isotope est créé en 1913. Cette hypothèse est confirmée par Joseph John Thomson et William Aston sur le néon par spectrométrie de masse. L'uranium 235 sera découvert en 1935 (A J Dempster) et cela expliquera définitivement l'origine des 3 familles radioactives naturelles

1912 Lois des déplacements chimiques dans la classification périodique dus aux radioactivités alpha (2 cases à gauche) et bêta (1 case à droite) (Kasimir Fajans, Georg Hevesy, A.S. Russell)

1912 Première diffraction des rayons X par les atomes (Max von Laue). 1913 Le chlorure de sodium est un empilement cubique d'atomes (William et Lawrence Bragg). Confirmation de la notion de mole et du nombre d'Avogadro. L'atome gramme est le poids de N (nombre d'Avogadro) atomes dans une quantité de matière égale au poids atomique.

1912 Le premier étalon international de radioactivité est constitué de 21,99 milligrammes de chlorure de radium. Le Curie est l'unité de radioactivité depuis 1910.

1913 Chaque élément a un spectre d'émission de rayons X discret caractéristique (Henry Moseley). Les raies K sont décalées selon une loi donnée dépendant d'un paramètre appelé numéro atomique, N, et égal à la place de l'élément dans la classification périodique en partant de 1 pour l'hydrogène. Suggestion que N pourrait être égal au nombre de charges positives du noyau, nombre entier de fois de la charge du noyau d'hydrogène comme suggéré par Antonius Van der Broek (et par la même du nombre d'électrons). On classe alors les éléments selon le numéro atomique.

1913 Modèle planétaire de l'atome (Niels Bohr) à orbites d'énergie stationnaire pour l'atome d'hydrogène et les systèmes à un électron. Perfectionnements jusqu'en 1924 pour les systèmes à plusieurs électrons (Arnold Sommerfeld, George Uhlenbeck et Samuel Goudsmit) pour expliquer les spectres d'émission de l'ultra violet à l'infra rouge lointain des éléments. Ensuite introduction de la mécanique quantique en 1925 (Erwin Schrödinger, Werner Heisenberg) puis de la mécanique quantique relativiste en 1928 (Paul Dirac) : les quatre nombres quantiques de l'électron sont acquis auxquels correspondent, dans les atomes, couches et sous couches électroniques progressivement remplies en tenant compte du spin de l'électron. En 1923 Louis de Broglie introduit

Cvb la mécanique ondulatoire, en 1925 Wolfgang Pauli introduit le principe d'exclusion et en 1927 Werner Heisenberg introduit le principe d'indétermination.

1919 Première transmutation artificielle (Ernest Rutherford). L'azote bombardé par de particules alpha émet des atomes d'hydrogène. L'hydrogène existe comme ion positif dans le noyau. Il l'appelle proton. Pour expliquer l'isotopie, il introduit en 1920 l'hypothèse de l'existence du neutron dans le noyau. Le nombre de protons doit éгал celui des électrons.

1922 Découverte de l'effet Compton (Arthur Compton)

1932 Découverte du neutron (James Chadwick). Le noyau apparaît définitivement comme constitué de proton et de neutrons. L'isotopie est vraiment comprise. Werner Heisenberg émet l'hypothèse que le noyau est formé de Z protons et N neutrons, que sa masse est Z+N et que Z est égal au nombre d'électrons.

Innovations technologiques

1785 Plaque photographique à l'argent

Avant 1880 Electroscopie

1897 Chambre d'ionisation à quartz piézoélectrique (Pierre Curie)

1903 Scintillateur au sulfure de zinc (Friedrich Geisel, Ernest Rutherford, William Crookes)

1908 Compteur Geiger (Hans Geiger) perfectionné 1912 et en 1922 (Hans Geiger, Werner Muller et Hans Walther)

1911 Chambre de Wilson (Charles Thomson Rees Wilson)

1919 Spectromètre de masse (William Aston)

1930 Chambre d'ionisation à amplificateur proportionnel

1930 Premier accélérateur de protons, le cyclotron à Berkeley (Ernest Lawrence) suivi du premier accélérateur d'électrons, le Van de Graff à Princeton (Robert Van de Graaff)

Etapas historiques vers la « matière radioactive »

1930 Mise en évidence d'un rayonnement pénétrant suite à l'irradiation d'éléments légers, bore , beryllium, lithium par des alpha (Walther Bothe, Heinrich Becker). Ce rayonnement sera identifié comme constitué de neutrons en 1932

1931 Hypothèse de l'existence d'une contrepartie positive de l'électron (Paul Dirac)

1932 Découverte de l'électron positif dans le rayonnement cosmique (Carl Anderson)

1932 Découverte du neutron (James Chadwick).

1933 Découverte de la matérialisation des rayonnements gamma en électron positif et négatif (P. M. S. Blackett et J. P. S. Occhialini, Irène et Frédéric Joliot)

1934 Découverte de la radioactivité artificielle (Frédéric et Irène Joliot)

1934 Production de radionucléides artificiels par des neutrons (Enrico Fermi)

1938-1939 Découverte de la fission de l'uranium (Otto Hahn, Fritz Strassmann). Le noyau se casse sous l'effet des neutrons (Lise Meitner, Otto Frisch). La découverte se répand rapidement

1939 Découverte des fragments de fission partent dans des directions opposées avec émission de 2 à 3 neutrons. Possibilité de réaction en chaîne (Frédéric Joliot, Hans von Halban, Lew Kowalski)

1939 Le rôle de l'uranium 235 est mis en avant dans la fission. Dès lors une masse critique pour une bombe est envisageable (Niels Bohr, John Wheeler)

1940 Premier échantillon pondéral d'uranium 235.

1940 (fin) Découverte du neptunium 239 (Edwin McMillan et Philip Abelson) en irradiant une fine cible d'uranium 238. Cela produit uranium 239 (émetteur bêta de 23 minutes) qui donne le neptunium 239 (émetteur bêta de 2,3 jours). Les produits de fission sont éjectés par recul de la cible et leurs radioactivités n'interfèrent pas avec celles de la cible. Le plutonium 239 issu de la décroissance du neptunium 239 ne peut être identifié.

1941 (début) Découverte du plutonium 238 par irradiation d'uranium avec des deutons accélérés au cyclotron. Cela produit du neptunium 238 (émetteur bêta de 2 jours) et deux neutrons (Glen T Seaborg, Arthur Whal, Joseph Kennedy). La fission du plutonium 239 a été prouvée sur 0,5 microgramme produit en irradiant un kilogramme d'uranium avec des neutrons eux-mêmes produits par réaction nucléaire au cyclotron (deuton sur du béryllium). La section efficace est le double de celle de l'uranium 235. L'étude des propriétés chimiques du plutonium pour envisager sa séparation en grande quantité a été réalisée par microchimie sur du plutonium 239 préparé au cyclotron. En 1942 on pèse 2.77 microgrammes d'oxyde.

1942 Divergence de la pile de Fermi à Chicago.

1942 Début de la construction d'installation pour la séparation isotopique de l'uranium 235 à Oak Ridge (calutron et diffusion gazeuse).

1943 Début de la construction de réacteurs pour produire du plutonium et d'usine de retraitement à Hanford

1944 Découverte du curium 242 (émetteur alpha de 162 jours) en irradiant du plutonium 239 par des particules alpha accélérées dans un cyclotron

1945 Découverte de l'américium 241 (émetteur alpha de 432 ans) en irradiant du plutonium 239 dans un réacteur ce qui donne par deux captures successives de neutrons le plutonium 241 (émetteur bêta de 14 ans) lequel décroît en américium 241 (Ralph James, Léon Morgan, Albert Ghiorso, Glen Seaborg)