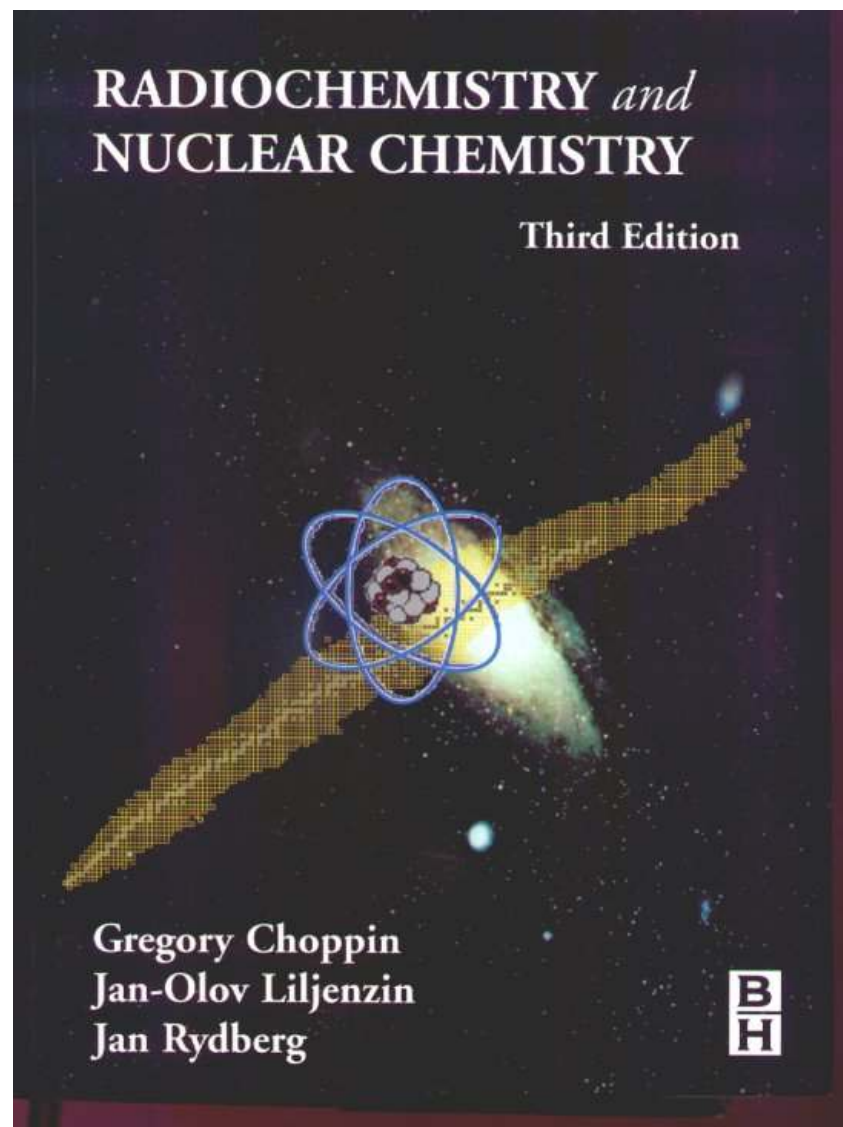


Chimica dei radionuclidi

Introduzione

- Scienza nucleare: dalla scoperta della radioattività (1896), alla fissione nucleare (1938), alla fusione nucleare (1952) alla descrizione di complessi modelli del nucleo atomico (1953-)
- Chimica nucleare è la parte della scienza nucleare che studia tutte le variazioni di composizione chimica provocate da reazioni nucleari.
- Radiochimica riguarda lo studio di reazioni chimiche il cui percorso viene controllato mediante misure di radioattività.



Chimica dei radionuclidi

Elementi radioattivi

La scoperta della radioattività è attribuita a **Henri Becquerel** nel 1896, un fisico francese che, sulla scia della scoperta dei raggi X da parte di **Konrad Röntgen**, si interessava all'emissione di radiazioni da parte di minerali e la sua ricerca riguardò per caso un **solfato doppio di potassio e uranile**. Egli trovò che i cristalli impressionavano la lastra fotografica anche se protetta da carta nera e dapprima attribuì erroneamente il fenomeno ad una sorta di fluorescenza; tuttavia, presto in seguito ad ulteriori studi si corresse affermando che la radiazione non fosse indotta dalla luce solare. Questa radiazione, che dapprima fu chiamata raggi di uranio o raggi di Becquerel ed in seguito radiazione radioattiva o semplicemente radioattività, appariva simile ai raggi X in quanto provocava la ionizzazione dell'aria.

Successivamente Maria Sklodowska Curie mostrò che tutti i composti di uranio e torio producevano radiazione ionizzante, a prescindere dalla composizione del sale: questa era una prova convincente del fatto che si trattava di una proprietà caratteristica dell'uranio e del torio. Inoltre scoprì che alcuni minerali dell'uranio, come la pechblenda, emettevano più radiazione che composti puri di uranio. Ella scrisse che "questo fenomeno portava all'assunzione che il minerale contenesse elementi chimici ancora più radioattivi dell'uranio".

In collaborazione col marito, Pierre Curie, ella iniziò un'attenta purificazione del minerale per successive precipitazioni, misurando ad ogni stadio la radioattività del solido ottenuto e quella della soluzione da cui era precipitato. Questo procedimento rappresenta il primo esempio di indagine radiochimica e portò all'isolamento ed alla caratterizzazione di un nuovo elemento, il polonio (1898). Va detto che tale elemento era stato scoperto simultaneamente ed indipendentemente da un altro ricercatore, W. Markwald, che l'aveva chiamato radiotellurio.

Nello stesso anno i Curie isolarono ancora un altro nuovo elemento per cui suggerirono il nome di radio. Allo scopo di confermare la scoperta di polonio e di radio, consistenti quantità di minerali di uranio furono sottoposti ad analisi. Nel 1902 Maria Curie riportò che, partendo da una tonnellata di pechblenda, fu in grado di ottenere in seguito a complessi procedimenti chimici 100 mg di cloruro di radio. La determinazione del peso atomico e la misura dello spettro di emissione fornirono la prova definitiva dell'isolamento di un nuovo elemento.

Chimica dei radionuclidi

Decadimento radioattivo

Presto fu scoperto che la radioattività di un elemento aveva conseguenze che andavano ben oltre la semplice emissione di radiazioni. Una serie di osservazioni (Becquerel, Crookes, Dorn, Rutherford, Soddy), eseguite su campioni radioattivi potevano essere solo spiegate assumendo trasformazioni di atomi degli elementi radioattivi, o *radioelementi**, in altri atomi.

Il problema di accertare la natura degli elementi formati fu inizialmente superata assegnando a questi ultimi il simbolo dell'elemento generatore (padre) seguito da una lettera maiuscola (come X, Y, Z, A, B, ecc.). Così, ad esempio, UX era il prodotto della trasformazione (*decadimento radioattivo*) dell'uranio, ThX era il figlio del torio, ecc.: questi elementi manifestavano anch'essi radioattività, in genere differente da quella del genitore, come anche proprietà chimiche e fisiche diverse. Essendo radioattivi i figli erano in grado di produrre nuove trasformazioni generando una linea genealogica che si arrestava solo in corrispondenza della formazione di un elemento non radioattivo. Una catena di decadimento poteva essere scritta così:



È ora ben noto che le reazioni associate alla radioattività sono dovute a trasformazioni del nucleo dei nuclidi interessati: si tratta quindi di trasformazioni nucleari o meglio *reazioni nucleari*. Le radiazioni emesse nel decadimento di radionuclidi naturali sono di tre tipi:

- α (alfa) nuclei di ^4He
- β (beta) elettroni
- γ (gamma) radiazione elettromagnetiche simili ai raggi X, ma di frequenza più elevata.

La stabilità di un radioisotopo viene espressa in termini della cosiddetta *vita media*, $t_{1/2}$, cioè il tempo necessario per ridurre la radioattività al 50%. L'equazione cinetica è quella delle reazioni del primo ordine

$$-\frac{dn}{dt} = kn$$

in cui n è la quantità (mol) di radioisotopo in fase di decadimento, t è il tempo (ad es., s) e k è la costante cinetica (s^{-1}); si può dimostrare che la vita media è inversamente proporzionale alla costante cinetica:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

* Il termine *radioelemento* è ora equivoco, in quanto è accertato che la radioattività è una proprietà caratteristica di un particolare nuclide: quindi dovrebbe essere sostituito da *radionuclidi*. In effetti, purtroppo, è entrato nell'uso comune il termine alternativo di *radioisotopi*, che non sarebbe corretto perché gli isotopi sono solo i nuclidi dello stesso elemento. Nel prosieguo di questi appunti eviteremo, dove possibile, usi impropri della terminologia .

Chimica dei radionuclidi

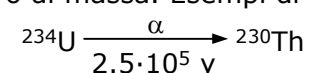
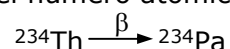
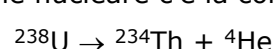
Famiglie radioattive

Fino al 1910 erano state identificate ben 40 specie chimiche differenti come prodotto di reazioni radioattive; queste specie potevano essere raggruppate in tre serie distinte: due originate dall'uranio e la terza dal torio. Si trovò inoltre che tutte e tre le serie terminavano con lo stesso elemento, il piombo.

Il problema era che fra uranio e piombo c'era nella tabella periodica spazio per solo altri 11 elementi, mentre le specie nuove da sistemare erano almeno quaranta: ci fu chi mise in dubbio la classificazione periodica degli elementi di Mendeleev.

Tutto fu chiarito da Soddy e Fajans (1913), che intuirono che le specie chimiche isolate non erano tutti nuovi elementi, ma gruppi di elementi uguali per numero atomico, ma differenti fra loro per altre proprietà come la massa e la radioattività. Da quel tempo molta strada è stata fatta: ormai noi sappiamo degli isotopi e delle reazioni nucleari.

In una reazione nucleare c'è la conservazione del numero atomico e del numero di massa. Esempi di tali reazioni:



| | 81Tl | 82Pb | 83Bi | 84Po | 85At | 86Rn | 87Fr | 88Ra | 89Ac | 90Th | 91Pa | 92U | 93Np |
|------------|-----------------------|-------------------|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 232 | THORIUM SERIES | | | | | | | | | α 1.39 · 10 ¹⁰ y | | | |
| 228 | MASS NUMBER A = 4n | | | | | | | β 8.7 h | β 6.13 h | α 1.90 y | | | |
| 224 | | | | | | | | α 3.84 d | | | | | |
| 220 | | | | | | α 54.9 s | | | | | | | |
| 216 | | | | α, β 0.758 s | α 3 · 10 ⁻⁴ s | | | | | | BRANCHED DECAY | | |
| 212 | | β 10.8 h | α, β 80.5 m | α 3.0 · 10 ⁻⁷ s | | | | | | | ²¹⁶ Po | α 100 % | β 0.014 % |
| 208 | β 3.1 m | stable | | | | | | | | | ²¹² Bi | α 33.7 % | β 66.3 % |

Chimica dei radionuclidi

Riepilogo storico

| | | | |
|-----------|---|------|---|
| ~460 b.C. | Empedocles' suggestion of the four elements: air, earth, water and fire. | 1905 | Einstein formulates the law of equivalence between mass and energy. |
| ~400 b.C. | Democritos : matter consists of eternal, moving and indestructible atoms, differing in size, shape and mass. | 1907 | Stenbeck makes the first therapeutic treatment with radium and heals skin cancer. |
| 1661 | Boyle writes that the nature is made up of a limited number of substances which cannot be broken down into simpler ones. | 1911 | Rutherford, Geiger and Marsden conclude from measurements of the scattering of α -radiation against thin foils that atoms contain a very small nucleus. |
| 1808 | Dalton : all chemical compounds are combinations of atoms in fixed proportions. | 1912 | Hevesy and Paneth : determination of the solubility product of PbCrO_4 using RaD, first application of radioactive tracers. |
| 1895 | Becquerel discovers radioactivity. | 1912 | Wilson develops the cloud chamber.. |
| 1896-1905 | Crookes, Becquerel, Rutherford, Soddy, Dorn, Boltwood : radioactive decay as transformation of atoms leading to different radioelements, radioactive series. | 1913 | Hess discovers the cosmic rays. |
| 1898 | P. and M. Curie discover polonium and radium: the first radiochemical methods. | 1913 | Fajans and Soddy explain the radioactive decay series by assuming the existence of isotopes. This is proven by Thomson through deflections of neon atoms in electromagnetic field. Aston separates the isotopes of neon by gas diffusion. |
| 1898-1902 | P. Curie et al : radiation affects chemical substances and causes biological damage | 1913 | Bohr shows that atomic nucleus is surrounded by electron in fixed orbitals. |
| 1900 | Villard and Becquerel explain the electromagnetic nature of γ -radiation, finally proven by Rutherford and Andrade . | | |
| 1900 | Becquerel : β -rays are identified as electrons | | |
| 1902 | First macroscopic amounts of a radioactive element (radium) isolated by P. and M. Curie . | | |
| 1903 | Rutherford : α -radiations is shown to be ionized helium atoms | | |

Chimica dei radionuclidi

Riepilogo storico

- 1919 **Rutherford**: first nuclear reaction in the laboratory,
 $^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow ^{17}\text{O} + ^1\text{H}$
- 1919 **Aston** constructs the first practical mass spectrometer and discovers that isotopic weights are non exactly integers.
- 1921 **Hahn** discovers nuclear isomers $^{234\text{m}}\text{Pa}(\text{UX}_2) \rightarrow ^{234}\text{Pa}(\text{UX}_2)$
- 1924 **de Broglie** hypothesis: all moving particles possess wave properties.
- 1924 **Lascagne** and **Lattes** use radioactive isotopes in biological research.
- 1925-1927 Important improvements of the Bohr atomic model: **Pauli, Schrödinger, Heisenberg**
- 1928 **Geiger** and **Müller** construct the first GM counter tube for single nuclear particle measurements.
- 1931 **van de Graaff** develops an electrostatic high voltage generator for accelerating atomic ions to high energies.
- 1931 **Pauli** postulates a new particle, the neutrino formed in β -decay.
- 1932 **Cockroft** and **Walton** develop the high voltage multiplier and use it for the first nuclear reaction in the laboratory with accelerated particles: $^7\text{Li} + ^1\text{H}(0.4 \text{ MeV}) \rightarrow 2 ^4\text{He}$.
- 1932 **Lawrence** and **Livingstone** build the first cyclotron.
- 1932 **Urey** discovers deuterium and obtain isotopic enrichment through evaporation of liquid hydrogen.
- 1932 **Chadwick** discovers the neutron.
- 1932 **Andersson** discovers the positron, e^+ or β^+ , through investigation of cosmic rays in a cloud chamber.
- 1933 **Urey** and **Rittenberg** show isotopic effects in chemical reactions.
- 1934 **Joliot** and **I. Curie** discover artificial radioactivity: $^4\text{He} + ^{27}\text{Al} \rightarrow ^{30}\text{P} + n$; $^{30}\text{P} \rightarrow ^{30}\text{Si} + \beta^+$
- 1934 **Joliot** and **I. Curie** discover artificial radioactivity: $^4\text{He} + ^{27}\text{Al} \rightarrow ^{30}\text{P} + n$; $^{30}\text{P} \rightarrow ^{30}\text{Si} + \beta^+$
- 1935 **DeHevesy** develops neutron activation analysis.
- 1935 **Yukawa** predicts the existence of mesons.
- 1935 **Weizsäcker** derives the semi empirical mass formulae.
- 1937 **Neddermeyer** and **Andersson** discover μ -mesons in cosmic radiation using photographic plates.
- 1938 **Bethe** and **Weizsäcker** propose the first theory for energy production in stars through nuclear fusion: $3 ^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C}$.
- 1938 **Hahn** and **Strassman** discover fission products after irradiation of uranium with neutrons.
- 1938-1939 **Matter** and **Frisch** interpret the discovery by Hahn and Strassman as fission of the U-atom by neutrons; this is almost immediately confirmed by several laboratories in Europe and the USA.
- 1938-1939 **F. Joliot, von Halban, Kowarski and F. Perrin** in France apply for patents for nuclear chain reacting energy producing devices and starts building a nuclear reactor; the work is interrupted by the war.
- 1940 **McMillan, Abdson, Seaborg, Kennedy, and Wahl** produce and identify the first transuranium elements, neptunium (Np), and plutonium (Pu), and with Segré discover that ^{239}Pu is fissionable.
- 1940 Scientists in many countries show that ^{235}U is fissioned by slow neutrons, but ^{232}Th and ^{238}U only by fast neutrons, and that each fission produces two or three new neutrons while large amounts of energy are released. The possibility of producing nuclear weapons and building nuclear power stations is considered in several countries.
- 1942 **Fermi** and co-workers build the first nuclear reactor.
- 1944 First gram amounts of a synthetic element (Pu) produced at Oak Ridge, USA. Kilogram quantities produced in Hanford, USA, in 1945.
- 1944 **McMillan** and **Veksler** discover the synchrotron principle which makes it possible to build accelerators for energies $> 1000 \text{ MeV}$.
- 1932**

Chimica dei radionuclidi

Riepilogo storico

| | | | |
|-------------|---|-------|--|
| 1940—1945 | Oppenheimer and co-workers develop a device to produce fast uncontrolled chain reactions releasing very large amounts of energy. First test at Alamogordo, New Mexico, USA, on July 16, 1945 produces an energy corresponding to 20,000 tons of TNT; this is followed by the use of atomic bombs on Hiroshima (Aug. 6, 1945) and on Nagasaki (Aug. 9, 1945). | -1960 | Lederman, Schwarz and Steinberger discover the muon neutrino. |
| 1944—1947 | Photo-multiplier scintillation detectors are developed. | 1961 | A radionuclide (^{238}Pu) is used as power source in a satellite (Transit-4 A). |
| 1946 | Libby develops the ^{14}C -method for age determination. | 1961 | Semiconductor detectors are developed. |
| 1946 | First Soviet nuclear reactor starts. | 1963 | End of atmospheric testing of nuclear weapons (see below). |
| 1949 | Soviet tests a nuclear bomb. | 1965 | A. Penzias and R. W. Wilson discover the 3 K cosmic microwave radiation background. |
| 1950 | A nuclear shell model is suggested by Mayer, Haxel, Jensen and Suess . | -1970 | Theory of quarks developed (Gell-Maun); quarks proven in nuclear scattering experiments (Friedman, Kendall and Taylor). |
| 1951 | The first breeder reactor, which also produces the first electric power, is developed by Argonne National Laboratory, USA, and built in Idaho. | 1972 | French scientists discover ancient natural nuclear reactor in Oklo, Gabon. |
| 1952 | The United States test the first device for uncontrolled large scale fusion power (the hydrogen bomb). | 1979 | Core melt-down in PWR reactor at the Three Mile Island plant near Harrisburg, USA; no environmental contamination. |
| 1953 -1955 | A. Bohr, Mottelson, and Nilsson develop the unified model of the nucleus (single particle effects on collective motions). | 1983 | Rubbia, van der Meer & co-workers at CERN discover the W and Z weak interaction communicators. |
| 1955 | Chamberlain, Segré, Wiegand, and Ypsilantis produce antiprotons. | 1986 | Explosion and fire in the Chernobyl-4 reactor unit at Pripjat, Ukraine, USSR, with contamination of large areas. |
| 1956 | First nuclear powered ship (submarine <i>Nautilus</i>). | 1955 | Formation of United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). |
| 1954-1956 | A 5 MWe nuclear power station starts at Obninsk, USSR, in 1954. First civilian nuclear power station (45 MWe) starts at Calder Hall, England, in 1956. | 1957 | Formation of the International Atomic Energy Agency (IAEA), with headquarters in Vienna. |
| 1956 | Reines and Cowan prove the existence of neutrinos. | 1963 | Partial Test Ban Treaty bans nuclear tests in the atmosphere, in outer space, and under water. |
| 1957 | Fire in carbon dioxide cooled graphite reactor at Windscale, U.K. | 1968 | Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons (NPT) is signed by the "three depository governments" (USSR, UK, and USA), all nuclear weapons countries (NWC), and 40 other signatory, non-nuclear weapons countries (NNWC). |
| 1957 | Explosion in nuclear waste storage facility at Kyshtym (Chelyabinsk), USSR, with contamination of large areas. | 1971 | The IAEA takes the responsibility for a safeguards system for control of fissile material in non-nuclear weapons countries. |
| 1958 | 1959 First civilian ship reactor used in the ice-breaker <i>Lenin</i> , launched in the USSR. | 1991 | 140 states have signed the NPT agreement. |
| -1960 | Hofstadter et al.; protons and neutrons contain unevenly distributed internal charge. | | |

Chimica dei radionuclidi

Unità di misura

| | | |
|---|--|-----------------------------|
| Radioattività (Becquerel) | 1 Bq = 1 decadimento s ⁻¹ | |
| | 1 dpm = 1 decadimento min ⁻¹ = 1/60 Bq | |
| (Unità Curie*) | 1 Ci = 3.7·10 ¹⁰ Bq | |
| Velocità di conteggio | 1 cps = 1 conteggio s ⁻¹ | |
| Radioattività (o attività) specifica | Bq kg ⁻¹ | (o dpm kg ⁻¹) |
| Radioattività (o attività) molare | Bq mol ⁻¹ | (o dpm mol ⁻¹) |
| Concentrazione radioattiva (o attiva) | Bq m ⁻³ | (o Bq dm ⁻³) |
| Dose assorbita | 1 rad = 10 ⁻² J kg ⁻¹ | |
| Equivalente dose (roentgen equivalent man) | rem | (Q** x dose assorbita) |
| Lunghezza | m | (cm, μm, nm, pm, fm, ... Å) |
| Tempo | s | |
| | 1 y = 365.24 d = 8765.8 h = 3.1557·10 ⁷ s | |

*corrispondente al numero di decadimenti per unità di tempo e grammo di ²²⁶Ra, assumendo che la sua vita media sia esattamente 1580 y.

** coefficiente variabile a seconda del tipo di radiazione. Ad es., Q=1 per raggi X, raggi γ o radiazioni β; Q=2-20 per neutroni con differente energia; Q=20 per radiazioni α, protoni ad alta energia, etc.

Chimica dei radionuclidi

Nuclei, isotopi e separazione isotopica

Modelli nucleari

Nucleoni

Numero atomico e numero di massa

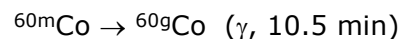
Isotopi e nuclidi

Isotopi dell'idrogeno: H, D, T

Radioisotopi e radionuclidi

Isobari e isotoni

Isomeri



Masse atomiche e pesi atomici

Unità di massa atomica, masse atomiche di nuclidi

Bilanciamento di reazioni nucleari

Bilanciamento di massa nelle reazioni nucleari

Peso atomico

Determinazione di masse e abbondanze isotopiche

Lo spettrometro di massa.

Rapporti isotopici in natura

Variazioni dovute a decadimenti radioattivi.

${}^{208}\text{Pb}$ e ${}^{206}\text{Pb}$: rapporti variabili nei minerali di uranio e torio

${}^7\text{Li}$ e ${}^8\text{Li}$: rapporti variabili fra 12.20 e 12.48

${}^{12}\text{C}$ e ${}^{13}\text{C}$: rapporti variabili fra 89.3 e 93.5

${}^{18}\text{O}$ e ${}^{16}\text{O}$: rapporti variabili fra $1.98 \cdot 10^{-3}$ e $2.08 \cdot 10^{-3}$

Chimica dei radionuclidi

Nuclei, isotopi e separazione isotopica

Differenze delle proprietà fisiche di isotopi: effetto isotopico

Sono gli elementi più leggeri a mostrare le più significative variazioni di proprietà fisiche, come conseguenza della variazione delle masse isotopiche. Per l'idrogeno la massa dei due isotopi più pesanti è circa il 100% ed il 200% superiore a quella dell'isotopo più leggero, mentre per gli altri elementi tale variazione percentuale diventa sempre meno importante. Le differenze si manifestano nelle sostanze (sia elementi che composti) contenenti i differenti isotopi.

| | | | |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|
| ebollizione: | H ₂ 20.26 K | D ₂ 23.59 K | $\Delta T = 3.33$ K |
| congelamento: | H ₂ O 273.15 K | D ₂ O 276.97 K | $\Delta T = 3.82$ K |
| ebollizione: | H ₂ O 373.15 K | D ₂ O 374.58 K | $\Delta T = 1.43$ K |

Proprio sulla base di queste differenze si basano processi fisici per frazionare questi isotopi. Altre proprietà fisiche che presentano effetto isotopico sono densità, entalpia di vaporizzazione, viscosità, tensione superficiale, ecc.

Anche lo spettro di emissione ottica per gli isotopi presenta differenze come conseguenza della differente massa isotopica: infatti il numero d'onda (λ^{-1}) della luce emessa nel decadimento di un elettrone dal livello con numero quantico principale n_2 a quello con numero quantico n_1 ($n_1 < n_2$) è data dall'espressione

$$\bar{\nu} = R_{\infty} Z^2 m_{\text{red}} \frac{\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)}{m_e}$$

dove R_{∞} è la costante di Rydberg ($1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$), Z è il numero atomico dell'elemento, m_e è la massa a riposo dell'elettrone ed m_{red} è la massa ridotta dell'isotopo

$$m_{\text{red}}^{-1} = m_e^{-1} + m_{\text{nucl}}^{-1}$$

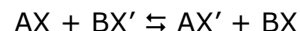
ed m_{nucl} è la massa nucleare. Per ¹H la linea H_α, corrispondente alla transizione fra $n_2=2$ ed $n_1=1$, avviene a 656.285 nm, mentre per ²H questa avviene a 656.106 nm. Questa differenza venne predetta usando l'equazione sopra riportata e la sua osservazione molti anni dopo, nel 1932, diede la prima conferma sperimentale dell'esistenza di un isotopo pesante dell'idrogeno. Questa differenza di assorbimento della luce ha importanza pratica in quanto può essere impiegata per valutare la quantità di acqua pesante in un campione di acqua. Simili spostamenti isotopici di linee spettrali si hanno per tutti gli elementi, ma sono in genere molto piccoli (0.025 nm per la coppia ²³⁵U e ²³⁸U)

Chimica dei radionuclidi

Nuclei, isotopi e separazione isotopica

Differenze delle proprietà chimiche di isotopi: effetti isotopici nell'equilibrio chimico

In una miscela di molecole AX e BX, contenenti un elemento in comune, può avvenire uno scambio degli atomi dell'elemento comune fra le due molecole. Quando i due composti hanno differenti isotopi X e X', possiamo avere uno scambio isotopico secondo la reazione di equilibrio



La costante di equilibrio della reazione, K , è data dall'espressione

$$K = \frac{[AX'][BX]}{[AX][BX']} = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$$

dove ΔG_r^0 è la variazione di energia libera di Gibbs ed R è la costante generale dei gas.

Si è osservato che K mostra piccole deviazioni da 1 (significative soprattutto quando sono implicati isotopi di elementi leggeri), dando origine ad un effetto isotopico attribuibile alle differenti proprietà chimiche degli isotopi.

Come mai molecole che differiscono solo per la presenza di isotopi si comportano in modo differente?

Bisogna analizzare l'energia cinetica della molecola che dipende dalla massa molecolare per tutti e tre i moti molecolari: traslazione, rotazione e vibrazione.

1. Energia traslazionale, per una molecola di massa molare M alla temperatura T

$$\overline{E_{tr}} = \frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT$$

2. Energia rotazionale, per una molecola biatomica con masse atomiche m_1 e m_2 alla distanza r

$$E_{rot} = I_{rot} \omega^2 = m_{red} r^2 \omega^2$$

3. Energia vibrazionale, per una molecola biatomica con masse ridotta m_{red} $m_{red} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

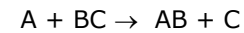
$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} \quad E_{vib} = h\nu \left(n_{vib} + \frac{1}{2} \right) \quad (n_{vib} = 0, 1, 2, \dots)$$

Chimica dei radionuclidi

Nuclei, isotopi e separazione isotopica

Effetto isotopico in cinetica chimica

Consideriamo la reazione:



ed assumiamo che essa avvenga attraverso la formazione di un composto intermedio ABC^\ddagger , corrispondente al complesso attivato. L'energia di attivazione per molecole contenenti isotopi differenti può essere differente e ciò porta a costanti di velocità differenti.

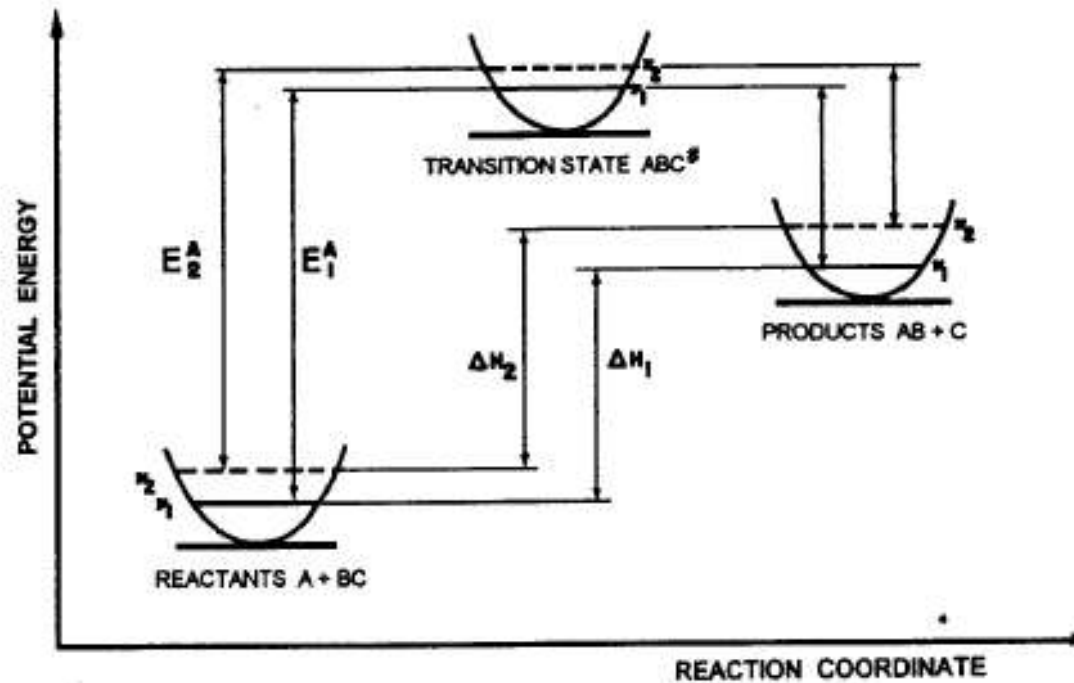


FIG. 2.7. Schematic description of energies in a bimolecular reaction.

Chimica dei radionuclidi

Nuclei, isotopi e separazione isotopica

Processi di separazione isotopica

- Metodi che sfruttano gli equilibri: consumano poca energia, ma hanno rendimenti interessanti solo per elementi con numero atomico inferiore a 10
- Metodi che sfruttano la cinetica: basati su mobilità ionica, diffusione, elettrolisi, separazione elettromagnetica, centrifugazione, oltre che reazioni chimiche. Gli effetti isotopici sono in genere maggiori ma la richiesta di energia è notevolmente più elevata

Processi di separazione isotopica a più stadi

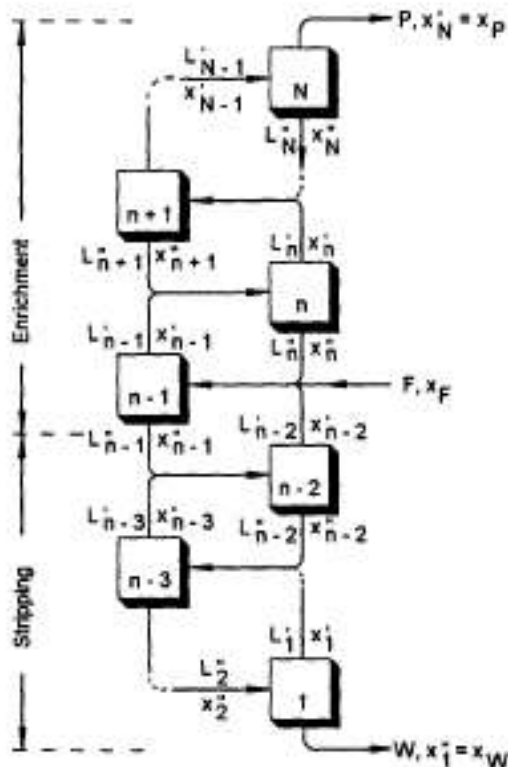


FIG. 2.8. Flow arrangement for an ideal cascade with reflux for isotope separation.

Ogni stadio consiste di un numero di celle accoppiate in parallelo che contengono un sistema di frazionamento isotopico.

F moli di sostanza da arricchire, di composizione isotopica x_F , vengono immessi in una cella che produce una quantità arricchita L' di composizione x' ed una quantità impoverita L'' di composizione $x'' (< x')$.

Il fattore di separazione α , dato dal rapporto fra i rapporti isotopici,

$$\alpha = \zeta'/\zeta'' = [x'/(1-x')]/[x''/(1-x'')]$$

è in genere molto vicino ad 1; $\alpha - 1$ viene chiamato fattore di arricchimento.

In cima alla cascata avremo il prodotto arricchito, P mol di composizione x_P , ed in fondo il prodotto impoverito, W mol di composizione x_W .

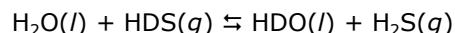
Si può calcolare che il processo di arricchimento dell'uranio naturale (0.71% in ^{235}U) fino a 80%, con un fattore di arricchimento di 0.0043, richiede almeno 3000 stadi di arricchimento e una velocità di alimentazione circa 50000 volte quella di ottenimento del prodotto.

Chimica dei radionuclidi

Processi di separazione isotopica

Scambio chimico

Un esempio di un procedimento di scambio industriale è la produzione di acqua pesante attraverso la reazione chimica



la cui costante di equilibrio varia con la temperatura:

$$2.32 \text{ a } 32 \text{ }^\circ\text{C} \text{ e } 1.80 \text{ a } 138 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Un impianto tipico consiste di parecchie unità schematizzate nella figura accanto. Nella torre superiore acqua naturale scorre verso il basso in controcorrente con solfuro di idrogeno gassoso. A causa dello scambio favorevole si ha un arricchimento in deuterio dell'acqua ed un impoverimento corrispondente nel solfuro di idrogeno.

Nella torre inferiore, operante alla temperatura superiore, il solfuro di idrogeno impoverito incontra acqua naturale e si arricchisce in deuterio prima di scambiare calore ed entrare nella torre superiore.

Il prodotto del processo è acqua arricchita in deuterio in uscita dalla torre superiore ed acqua impoverita in uscita dalla torre inferiore; non vi è perdita di solfuro di idrogeno che circola in continuo nelle due torri. Da notare che non serve alcun catalizzatore.

Impianti di questo tipo capaci di produrre più di 1200 tonnellate di acqua pesante sono operanti in Canada, India e USA. Le torri sono alte circa 60 m ciascuna con un diametro di 6 m: in cinque unità del tipo della figura la concentrazione di D_2O passa da 0.014% fino a circa 15%. La concentrazione finale di 99.97% di D_2O viene ottenuta per successive distillazioni frazionate. Il prezzo di tale prodotto è intorno a 400 \$ kg^{-1} .

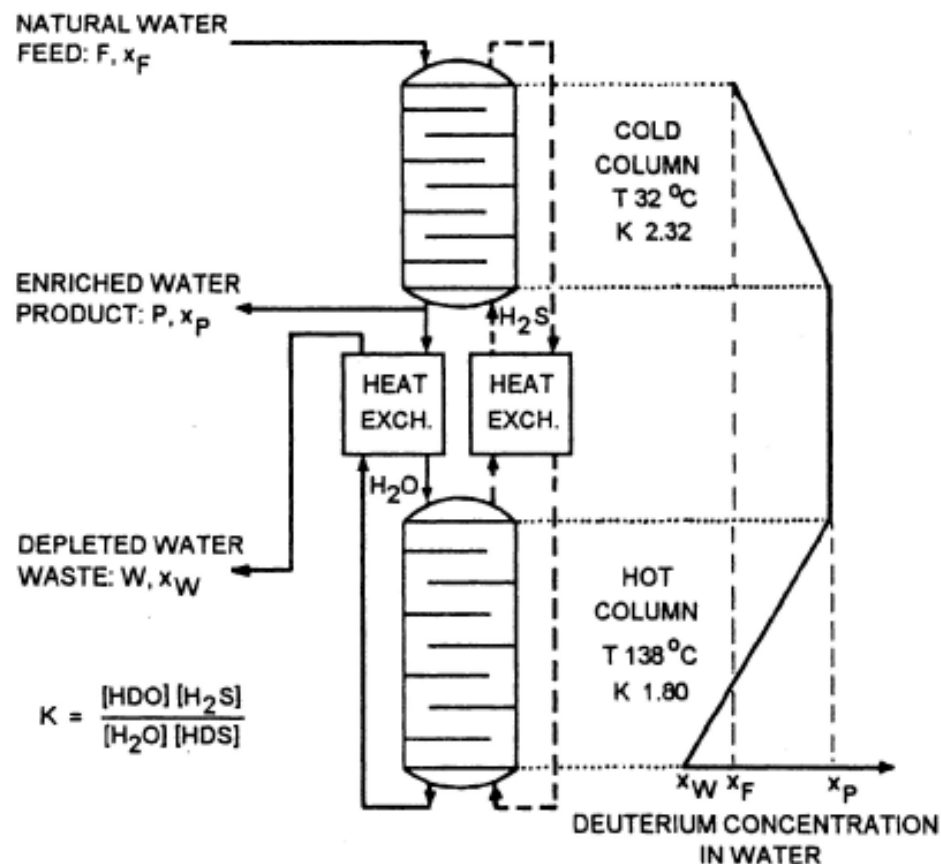


FIG. 2.9. The water-hydrogen sulphide dual-temperature distillation process for enrichment of heavy water.

Chimica dei radionuclidi

Processi di separazione isotopica

Elettrolisi

Elettrolisi dell'acqua produce idrogeno gassoso al catodo, che contiene una frazione di deuterio inferiore rispetto all'acqua di partenza. L'effetto isotopico trae origine dalla differenza nelle velocità di dissociazione di un *protone* ($^1\text{H}^+$) e di un *deuterone* ($^2\text{H}^+$) dall'acqua e quindi ha una base cinetica. Il fattore di separazione, α , per questo processo è particolarmente elevato: 3-10 a secondo delle condizioni. Per $\alpha=6$ bisogna elettrolizzare 2.7 m³ di acqua naturale (0.014 % in deuterio) per produrre un litro di acqua contenente il 10% di deuterio. In un processo a molti stadi l'idrogeno prodotto può essere bruciato per recuperare energia o usato in processi chimici, come la sintesi dell'ammoniaca. Anche se questa tecnica fu impiegata in Norvegia industrialmente prima e durante la seconda guerra mondiale, il procedimento molto costoso è stato ora abbandonato.

Diffusione gassosa

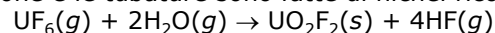
In una soluzione gassosa le molecole più leggere sono dotate di una velocità in media superiore alle molecole più pesanti. L'applicazione della legge di Graham sulle velocità di effusione

$$M_1 v_1^2 = M_2 v_2^2$$

ci fornisce il fattore di separazione teorico: in effetti le cose sono abbastanza complicate a causa di effetti dovuti al cammino libero medio delle molecole gassose, a lunghezza e diametro dei pori della membrana di separazione ed a differenze di pressione esercitata sulla membrana.

Questo metodo è impiegato per l'arricchimento di ^{235}U con il volatile esafluoruro di uranio, che, considerando che il fluoro naturale è costituito da un solo isotopo, è costituito da due sole molecole isotopiche: $^{238}\text{UF}_6$ e $^{235}\text{UF}_6$. Per queste si può calcolare un fattore di separazione di 1.0043, a cui ci si può avvicinare con una serie di attente precauzioni sperimentali: la membrana deve avere pori molto sottili (10-100 nm di diametro) in numero molto elevato (milioni di pori per cm²) e deve possedere una notevole stabilità meccanica per resistere ad elevate differenze di pressione.

Il processo deve essere eseguito a temperature superiori a 64 °C, punto di sublimazione di UF_6 . Questo composto è altamente corrosivo ed attacca molti materiali: le celle di separazione e le tubature sono fatte di nichel ricoperto di teflon. L'acqua decompone UF_6 secondo l'equazione



assolutamente da evitare perché HF è ancora più corrosivo di UF_6 ed il prodotto UO_2F_2 può intasare i pori della membrana.

Allo scopo di far circolare grandi quantità di gas in un impianto di separazione di questo tipo è necessario l'impiego di un gran numero di pompe ed un imponente sistema di raffreddamento per rimediare all'aumento di temperatura provocato dalla compressione del gas.

Ciò che caratterizza la capacità di un impianto è il cosiddetto *lavoro separativo*, che ha le dimensioni di una massa: massa di prodotto (in kg) separato in dato tempo, le cui unità di misura sono SWU. Un reattore nucleare di 1 GWe che sfrutta la fissione nucleare di ^{235}U ha bisogno di 180 000 SWU alla partenza e quindi circa 80 000 SWU per la ricarica annuale. Alla fine del 2000 la capacità combinata di tutti gli impianti di separazione funzionanti nel mondo (principalmente in USA, Russia, Francia, Cina, Argentina) era 40 MSWU per anno.

Chimica dei radionuclidi

Processi di separazione isotopica

Metodi elettromagnetici

Il metodo è basato sullo stesso principio dello spettrografo di massa: esso fu impiegato largamente in occasione del Manhattan Project negli USA per ottenere ^{235}U puro, usando giganteschi separatori elettromagnetici, chiamati *calutrons* (da *California University Cyclotrons*). Dopo la guerra il metodo fu impiegato nei laboratori di Oak Ridge per produrre quantità (dell'ordine di qualche grammo) di nuclidi artificiali fino ad una purezza almeno uguale al 99.9 %.

Centrifugazione gassosa

In una centrifuga contenente un gas le molecole leggere si addensano al centro mentre quelle pesanti si spostano verso la periferia. Il metodo è molto promettente e consente elevati fattori ($\alpha = 1.4 \div 3.9$ per stadio di separazione): per fare un esempio, sono sufficienti 45 stadi di separazione per arricchire l'uranio naturale in ^{235}U fino a $\zeta = 80\%$, mentre con il metodo della diffusione gassosa ne erano necessari circa 3600. Malgrado il numero di stadi inferiore richiesto per l'arricchimento, il numero di centrifughe necessario è molto superiore al numero di celle di un analogo impianto a diffusione. La tecnica si è diffusa rapidamente: attualmente vi sono impianti di questo tipo in Russia (20 MSWU y^{-1}), Olanda, Regno Unito e Germania (in totale 4 MSWU y^{-1}).

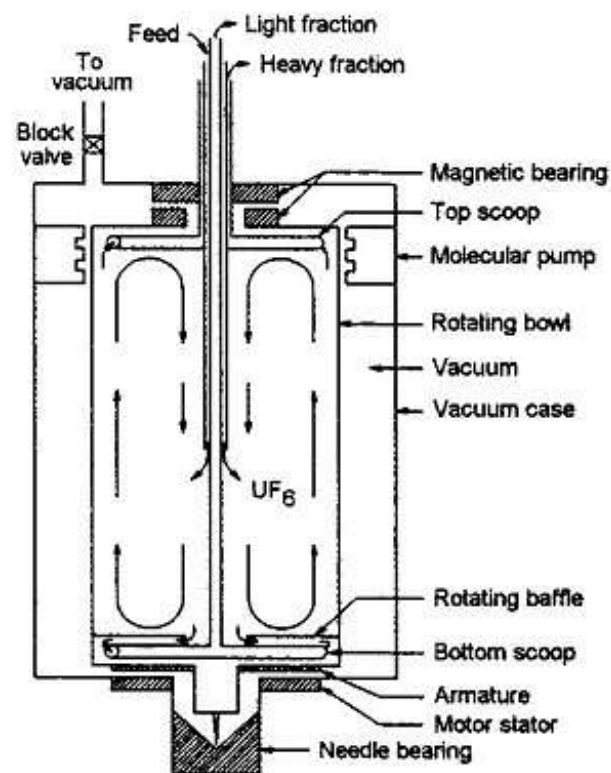


FIG. 2.10. Gas centrifuge for $^{235}\text{UF}_6$ enrichment.

Chimica dei radionuclidi

Processi di separazione isotopica

Distillazione frazionata

Tonnellate di acqua pesante si ottengono ogni anno per distillazione criogenica dell'idrogeno naturale. Decine di chilogrammi di ^{13}C e ^{15}N all'anno vengono prodotti per distillazione di CO ed NO alla temperatura dell'aria liquida: in questo processo si ha anche un frazionamento tra ^{16}O e ^{18}O .

Scambio ionico

Estrazione con solventi

Centrifugazione gassosa statica

Fotoionizzazione e fotoeccitazione

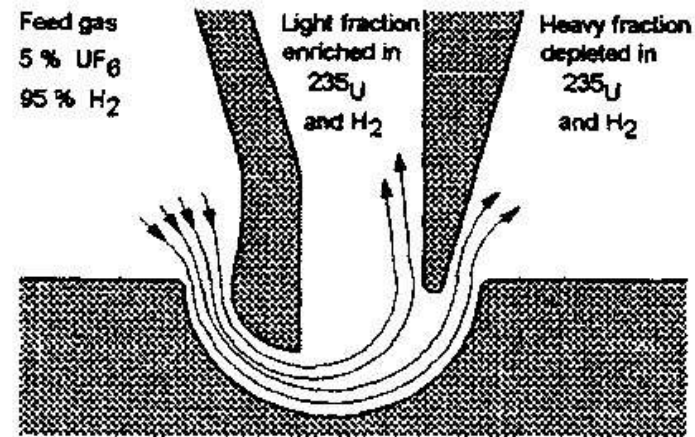


FIG. 2.11. Section through a separation nozzle arrangement showing stream lines.

Chimica dei radionuclidi

Problemi

- Identificare il nucleo figlio in ciascuna dei seguenti decadimenti e scrivere l'equazione nucleare bilanciata:
 - (a) decadimento β dell'attinio 228;
 - (b) decadimento α del rado 212;
 - (c) cattura elettronica del protoattinio 230;
 - (d) decadimento β^+ dell'ittrio 83.
- Identificare il nucleo figlio di ogni stadio successivo del decadimento dell'uranio 235, posto che la sequenza delle emissioni sia:
 $\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha$.
- Completare le seguenti equazioni nucleari relative alle trasformazioni:
 - (a) $? + \gamma \rightarrow \beta + {}^{20}\text{Ne}$
 - (b) ${}^{44}\text{Ti} + e^- \rightarrow \beta^+ + ?$
 - (c) ${}^{241}\text{Am} + ? \rightarrow 4 n + {}^{248}\text{Fm}$
 - (d) $? + n \rightarrow \beta + {}^{244}\text{Cm}$
- L'attività di una certa sorgente radioattiva è $3.7 \cdot 10^6$ Bq. Esprimere tale grandezza in millicurie (mCi).
- Calcolare la massa di ${}^{47}\text{V}$ rimasta dopo 45.0 minuti partendo da un campione di 15.0 mg di ${}^{47}\text{V}$ ($t_{1/2} = 33$ min).
- Una sorgente di cobalto 60 ($t_{1/2} = 5.26$ y) acquistata per eseguire la radioterapia presenta un'attività di 1.20 Ci. Quale sarà l'attività dopo 5.0 anni?

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi in natura

Tutti i sistemi materiali in natura contengono nuclidi radioattivi, anche se spesso in concentrazione tanto bassa che per la loro identificazione si devono impiegare metodi di analisi estremamente sensibili. Ciò è vero, per esempio, per l'acqua naturale (pioggia, fiumi, laghi, mari, oceani, ghiacciai, ecc.), per le rocce e tutta la materia vivente. Considerando l'origine dei radionuclidi in natura essi possono essere classificati nei seguenti tre modi:

- **cosmogenici**, formati per effetto di radiazioni cosmiche
- **primordiali**, con vite medie dell'ordine dell'età della Terra o membri di catene naturali di decadimento di torio e uranio
- **antropogenici**, introdotti in natura dalla moderna tecnologia.

Alcune grandezze utili per calcoli riguardanti gli argomenti successivi sono:

- la superficie della terra: $5.067 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$
- coefficiente di trasformazione tra anni e secondi: $3.156 \cdot 10^7 \text{ s y}^{-1}$

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi cosmogenici

La radiazione cosmica produce neutroni e protoni, che reagiscono con i componenti principali dell'atmosfera, con formazione di nuclidi radioattivi come quelli listati nella tabella qui accanto. Essi vengono prodotti a velocità praticamente costante e portati sulla superficie terrestre dall'acqua piovana. Le vite medie di questi nuclidi sono estremamente variabili.

Malgrado i bassi valori della concentrazione di queste specie, le quantità totali non sono assolutamente trascurabili.

Si realizza un equilibrio tra la velocità di produzione ed il tempo di residenza medio di questi radionuclidi nei serbatoi terrestri (atmosfera, mari, laghi, suolo, materia vivente), avente come effetto valori costanti delle radioattività specifiche in ciascun serbatoio. Nel caso che uno di questi venga isolato dall'ambiente, la sua radioattività specifica diminuisce.

Questa proprietà viene usata a scopo di datazione: ad esempio, usando ^{81}Kr si può determinare il tempo di esposizione di meteoriti alla radiazione cosmica, si possono datare materiali biologici (^{14}C), sedimenti marini (^{10}Be , ^{26}Al), falde acquifere (^{36}Cl), ghiacciai (^{10}Be), ecc.

Radionuclidi a vita breve (come ^{39}Cl e ^{38}S) sono stati usati come traccianti naturali in meteorologia per lo studio di mescolamento di masse d'aria e di processi di precipitazione atmosferica

Radionuclidi cosmogenici a vita lunga presenti in meteoriti ed acqua piovana

| Nuclide | Vita media (y) | Tipo di decadimento ed energia della particella (MeV) ^a | | Velocità di produzione in atmosfera (atomi s ⁻¹ m ⁻²) |
|------------------|-------------------|--|---------|--|
| ^3H | 12.32 | β^- | 0.0186 | 2500 |
| ^{10}Be | $1.52 \cdot 10^6$ | β^- | 0.555 | 300 |
| ^{14}C | 5715 | β^- | 0.1565 | 17000–25000 |
| ^{22}Na | 2.605 | β^+ | 0.545 | 0.5 |
| ^{26}Al | $7.1 \cdot 10^5$ | β^+ | 1.16 | 1.2 |
| ^{32}Si | 160 | β^- | 0.213 | 1.6 |
| ^{35}S | 0.239 | β^- | 0.167 | 14 |
| ^{36}Cl | $3.01 \cdot 10^5$ | β^- | 0.709 | 60 |
| ^{39}Ar | 268 | β^- | 0.545 | 56 |
| ^{53}Mn | $3.7 \cdot 10^6$ | EC | (0.596) | |
| ^{81}Kr | $2.2 \cdot 10^5$ | EC | (0.28) | |

^a Valori fra parentesi dopo EC si riferiscono genericamente all'energia di decadimento

Radionuclidi cosmogenici a vita corta riscontrati nell'acqua piovana

| Nuclide | Vita media (y) | Tipo di decadimento ed energia della particella (MeV) ^a | | Velocità di produzione in atmosfera (atomi s ⁻¹ m ⁻²) |
|------------------|----------------|--|---------|--|
| ^7Be | 53.28 d | EC | (0.862) | 81 |
| ^{24}Na | 14.96 h | β^- | 1.389 | |
| ^{28}Mg | 21.0 h | β^- | 0.459 | |
| ^{32}P | 14.28 d | β^- | 1.710 | |
| ^{33}P | 25.3 d | β^- | 0.249 | |
| ^{39}Cl | 0.927 h | β^- | 1.91 | 16 |

^a Valori fra parentesi dopo EC si riferiscono genericamente all'energia di decadimento

| | | | | | |
|----------|----------------|-------------|----------|----------------|-------------|
| 1 | 3 | 2 | 1 | 3 | 2 |
| 1.007825 | 3.016049 | 2.014102 | 1.007825 | 3.016049 | 2.014102 |
| 99.985% | 0.015% | 0.015% | 99.985% | 0.015% | 0.015% |
| Stabile | Cosmogenico | Cosmogenico | Stabile | Cosmogenico | Cosmogenico |
| | anthropogenico | | | anthropogenico | |

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi cosmogenici

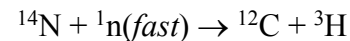
³H: Idrogeno 3, Trizio

$t_{1/2} = 12.32 \text{ y} = 3.89 \cdot 10^8 \text{ s}$

β^- , 0.0186 MeV

2500 atomi $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Misure eseguite dai satelliti hanno mostrato che la Terra riceve parte del trizio emesso dal Sole. Quantità molto maggiori sono prodotte nell'atmosfera mediante reazioni nucleari; ad esempio, quella fra neutroni veloci ed azoto 14:



La resa di questa reazione è in media 2500 atomi di trizio per secondo e per metro quadrato di superficie terrestre, corrispondente ad una velocità di produzione complessiva pari a circa $1.3 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$. *

Il trizio ha un tempo di dimezzamento di 12.33 y: decade con debole radiazione β , formando ³He. Il trizio è rapidamente incorporato nell'acqua, entrando quindi nel ciclo idrogeologico. Il tempo di residenza medio nell'atmosfera è di circa 2 anni, quindi solo una frazione della vita media, poiché, quando l'acqua *triziata* raggiunge la bassa troposfera, essa si scarica sulla terra sotto forma di pioggia.

Se si definisce Unità di Trizio (TU) 1 atomo di ³H per 10^{18} atomi di idrogeno, 1 TU corrisponde a 118 Bq m^{-3} . * Prima dell'avvento degli esperimenti nucleari, l'acqua superficiale conteneva $2 \div 8 \text{ TU}$ (un valore medio di 3.5 TU veniva di solito usato, per scopi di datazione): ora siamo arrivati a valori nell'intervallo $20 \div 40 \text{ TU}$; da notare che l'acqua piovana contiene tra 4 e 25 TU, meno nella zona equatoriale ed in aumento con la latitudine. *

Il trizio infatti è un prodotto del ciclo dell'energia nucleare, in parte rilasciato nell'atmosfera ed in parte nell'idrosfera. L'emissione differisce secondo la potenza del reattore, variando nell'intervallo $40 \div 600 \text{ TBq GW}_e^{-1} \text{ y}^{-1}$ ($10^{12} \text{ Bq} / 10^9 \text{ W}$ di elettricità prodotta per anno). L'emissione complessiva nel 1992 è stata valutata $\sim 10 \text{ PBq}$.

I test delle bombe a idrogeno condotti nell'atmosfera negli anni '50 e '60 provocarono considerevoli aumenti del livello di trizio: è stato stimato un carico complessivo di $2.6 \cdot 10^{20} \text{ Bq}$ alla fine del 1962, valore molto superiore alla quantità prodotta naturalmente.

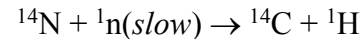
Prima del 1952 la concentrazione di trizio poteva essere usata per datare quando campioni di acqua erano stati isolati dal contatto con l'atmosfera (datazione di ghiacci naturali). A causa della significativa quantità di trizio antropogenico prodotto, questa tecnica d'analisi è diventata ora inattendibile.

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi cosmogenici

^{14}C , Carbonio 14 $t_{1/2} = 5715 \text{ y} = 1.80 \cdot 10^{11} \text{ s}$ β^- , 0.1565 MeV $\sim 22000 \text{ atomi m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

^{14}C è prodotto nell'atmosfera da una varietà di reazioni nucleari, la più importante delle quali riguarda il bombardamento di azoto 14 con neutroni lenti:



La resa di questa reazione è circa 22000 atomi di ^{14}C per secondo e per metro quadrato di superficie terrestre, corrispondente ad una velocità di produzione radioattiva pari a 43 MBq ($22000 \cdot \ln 2 / 1.80 \cdot 10^{11} \cdot 5.067 \cdot 10^{14}$). Di questa quantità solo 1.64 % rimane nell'atmosfera, mentre il resto viene incorporato in materiale terrestre.

Tutti gli organismi viventi, compresi i tessuti del corpo umano, hanno una concentrazione di radiazione approssimativamente costante di $\sim 227 \text{ Bq/kg}$.

^{14}C viene formato anche secondo la reazione mostrata sopra nei test nucleari, che hanno contribuito fino al 1990 per circa 220 PBq: l'isotopo radioattivo raggiunge l'equilibrio con il carbonio atmosferico (CO_2) in un paio d'anni. Inoltre vi è un contributo costante dovuto alle centrali nucleari che ogni anno rilasciano non più di 300 TBq.

La combustione di combustibili fossili aggiunge CO_2 nell'atmosfera praticamente esente di ^{14}C , portando ad una diluizione dell'isotopo radioattivo: quest'ultima ha raggiunto il 3% nel periodo 1900-1970). Prendendo in considerazione tutte le origini antropogeniche una radioattività specifica del carbonio è ora $13.56 \pm 0.07 \text{ dpm/g}$ di carbonio.

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

Esistono in natura numerosi radionuclidi di lunga vita. I più leggeri di questi sono stati mostrati in una diapositiva precedente. Quelli più pesanti, non appartenenti alle famiglie dell'uranio e del torio sono elencati qui sotto.

Radionuclidi primordiali leggeri (Z < 82)

| Nuclide | Vita media (y) | Tipo di decadimento ed energia della particella (MeV) ^a | | Abbondanza isotopica (%) |
|-------------------|-----------------------|--|---------|--------------------------|
| ⁴⁰ K | 1.26·10 ⁹ | β ⁻ , EC | 1.31 | 0.0117 |
| ⁵⁰ V | >1.4·10 ¹⁷ | β ⁻ , EC | (0.601) | 0.250 |
| ⁸⁷ Rb | 4.88·10 ¹⁰ | β ⁻ | 0.273 | 27.83 |
| ¹¹⁵ In | 4.4·10 ¹⁴ | β ⁻ | 1.0 | 95.72 |
| ¹²³ Te | 1.3·10 ¹³ | EC | 0.052 | 0.905 |
| ¹³⁸ La | 1.06·10 ¹¹ | β ⁻ , EC | | 0.092 |
| ¹⁴⁴ Nd | 2.1·10 ¹⁵ | α | | 23.80 |
| ¹⁴⁷ Sm | 1.06·10 ¹¹ | α | 2.23 | 15.0 |
| ¹⁴⁸ Sm | 7·10 ¹⁵ | α | 1.96 | 11.3 |
| ¹⁷⁶ Lu | 3.8·10 ¹⁰ | β ⁻ | (1.188) | 2.59 |
| ¹⁷⁴ Hf | 2·10 ¹⁵ | α | | 0.162 |
| ¹⁸⁷ Re | 4.2·10 ¹⁰ | β ⁻ | 0.0025 | 62.60 |
| ¹⁹⁰ Pt | 6.5·10 ¹¹ | α | | 0.012 |

^a Valori fra parentesi si riferiscono genericamente all'energia di decadimento

⁵⁰V è il nuclide noto con l'attività inferiore, mentre quelli con l'attività più elevata sono ⁴⁰K, ⁸⁷Rb e ¹⁸⁷Re.

Considerando la vita media molto elevata, questi nuclidi si devono essere formati al tempo della formazione del sistema solare e della Terra. In seguito al loro decadimento i prodotti di questo si sono accumulati nell'immediato intorno inglobati nelle rocce. Misurando la quantità del padre e del figlio presenti si può calcolare, nota la vita media della trasformazione, l'età dell'intorno, cioè la data di formazione della roccia.

Un esame attento di questi nuclidi radioattivi a vita lunga rivela che alcuni di questi appaiono in serie di decadimento, che vengono dette *brevi*, mentre quelle dell'uranio e del torio vengono dette *lunghe*:



Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

Le famiglie radioattive naturali sono quattro:

- **$4n$, serie del torio**, che comincia con ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.41 \cdot 10^{10}$ y, $S = 4.06 \text{ MBq kg}^{-1}$) ed attraverso 6 decadimenti α e 4 β arriva al nuclide stabile ^{208}Pb . L'intermedio a vita più lunga è il ^{228}Ra con $t_{1/2} = 5.76$ y.
- **$4n + 2$, serie dell'uranio**, che comincia con ^{238}U ed attraverso 8 decadimenti α e 6 β arriva al nuclide stabile ^{206}Pb . Nella serie si riscontrano i più importanti isotopi di tre elementi radioattivi naturali: ^{226}Ra , ^{222}Rn e ^{210}Po .
- **$4n + 3$, serie dell'attinio**, che comincia con ^{235}U ($t_{1/2} = 7.04 \cdot 10^8$ y, $S = 8 \text{ GBq kg}^{-1}$) ed attraverso 7 decadimenti α e 4 β arriva al nuclide stabile ^{207}Pb . Nella serie si riscontrano i più importanti isotopi di quattro elementi radioattivi naturali: protoattinio, attinio 227, francio 223 ed astato 211.
- **$4n + 1$, serie del nettunio**, che comincia con ^{237}Np ($t_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$ y) ed attraverso 7 decadimenti α e 4 β arriva al nuclide stabile ^{209}Bi . Considerando che la vita media è di tre ordini di grandezza inferiore alla presunta età della terra, il nettunio primordiale si è praticamente estinto così come la sua famiglia. Tuttavia Np è stato individuato nello spettro di alcune stelle.

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

²³²Th

$t_{1/2} = 1.41 \cdot 10^{10} \text{ y}$

α , 4.06 MBq/kg

Il torio naturale consiste esclusivamente dell'isotopo 232, padre dell'omonima serie radioattiva. La radioattività specifica del torio è inferiore a quella dell'uranio ed è normalmente trattato come un elemento non radioattivo. Il nuclide ²³⁴Th, impiegato come tracciante radioattivo, ($t_{1/2} = 24.1 \text{ d}$) si ottiene dopo la separazione dall'uranio naturale.

Il torio è leggermente più abbondante in natura dell'uranio, con un contenuto medio di 10 ppm nella crosta terrestre (per confronto il valore per il Pb è 16 ppm). I suoi minerali consistono solamente nell'ossido, ThO₂. La concentrazione nell'acqua di mare è <0.5 mg m⁻³, inferiore a quella dell'uranio a causa della minore solubilità dei sali di Th⁴⁺. Il minerale più comune è la monazite, un fosfato di lantanoidi di colore bruno dorato contenente fino al 15% di ThO₂, oltre a quantità inferiori di U₃O₈.

Il seguente procedimento viene impiegato per ottenere torio da sabbie di monazite. La sabbia viene digerita con soluzioni concentrate di idrossidi alcalini a caldo con conversione dell'ossido in idrossido. L'idrossido filtrato viene disciolto in soluzioni concentrate di HCl; quindi il pH viene portato a circa 5 - 6 con la precipitazione dell'idrossido di torio, mentre quelli degli altri lantanidi rimangono in soluzione. L'idrossido di torio viene disciolto in acido nitrico ed estratto selettivamente con metil isobutil chetone o tributilfosfato in kerosene. Questo dà una piuttosto pura soluzione di Th(NO₃)₄ nel solvente organico. Il torio è estratto dalla soluzione organica per lavaggio con una soluzione alcalina.

Il torio viene usato come materiale per elettrodi in lampade e tubi elettronici. ThO₂, con un punto di fusione di 3300 °C, costituisce un ottimo materiale refrattario.

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

| | | | | |
|------------------|-----------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| ^{238}U | 99.2745 % | $t_{1/2} = 4.46 \cdot 10^9 \text{ y}$ | $k = 4.91 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ | α , 12.4 MBq kg ⁻¹ |
| ^{235}U | 0.7200 % | $t_{1/2} = 7.04 \cdot 10^8 \text{ y}$ | $k = 3.12 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ | α , 79.9 MBq kg ⁻¹ |
| ^{234}U | 0.0055 % | $t_{1/2} = 2.46 \cdot 10^5 \text{ y}$ | $k = 8.93 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ | α , 0.23 TBq kg ⁻¹ |

L'uranio è molto diffuso in natura: si conoscono almeno 60 minerali, di cui il più importante è l'uraninite (UO_{2+x} , $x = 0.01 \div 0.25$). L'abbondanza di U nella crosta terrestre è 3÷4 ppm, presente in rocce granitiche formate per raffreddamento di magma circa 2 miliardi di anni fa (1 miliardo di anni ovvero 1 Gy è detto in geologia *eone*, per cui si usa il simbolo eon). Suoi minerali si trovano in alta concentrazione anche in rocce più recenti: per questo esiste una convincente spiegazione geochemica.

Due sono i principali numeri di ossidazione dell'Uranio nei suoi composti: IV, ad es. nel biossido UO_2 , e VI, come nel triossido UO_3 , nell'esafluoruro UF_6 o nello ione uranile UO_2^{2+} .

Il costo del minerale è circa 30 \$ kg⁻¹ di uranio contenuto. Le riserve totali di uranio economicamente accessibile sono state valutate circa 3.3 Mton di U_3O_8 che sarebbero sufficienti per il consumo previsto nei prossimi 40 anni. C'è da dire che circa 20 Mton di minerali sarebbero disponibile con più elevati costi di estrazione.

| | | | | |
|-------------------|--|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| ^{237}Np | | $t_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6 \text{ y}$ | $k = 6.52 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ | α , 1.66 GBq kg ⁻¹ |
|-------------------|--|---------------------------------------|--|--------------------------------------|

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

^{237}Np

$t_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6 \text{ y}$

$k = 6.52 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$

$\alpha, 1.66 \text{ GBq kg}^{-1}$

Neptunium (named for the planet Neptune) was first discovered by Edwin McMillan and Philip Abelson in 1940. Initially predicted by Walter Russell's "spiral" organization of the periodic table, it was found at the Berkeley Radiation Laboratory of the University of California, Berkeley where the team produced the neptunium isotope ^{239}Np (2.4 day half-life) by bombarding uranium with slow moving neutrons. It was the first transuranium element produced synthetically and the first actinide series transuranium element discovered.

Trace amounts of neptunium are found naturally as decay products from transmutation reactions in uranium ores. ^{237}Np is produced through the reduction of $^{237}\text{NpF}_3$ with barium or lithium vapor at around 1200 ° C and is most often extracted from spent nuclear fuel rods as a by-product in plutonium production.

When an ^{235}U atom captures a neutron, it is converted to an excited state of ^{236}U . About 81% of the excited ^{236}U nuclei undergo fission, but the remainder decay to the ground state of ^{236}U by emitting gamma radiation. Further neutron capture creates ^{237}U which has a half-life of 7 days and thus quickly decays to ^{237}Np . Since nearly all neptunium is produced in this way or consists of isotopes which decay quickly, one gets nearly pure ^{237}Np by chemical separation of neptunium.

19 neptunium radioisotopes have been characterized, with the most stable being ^{237}Np with a half-life of 2.14 million years, ^{236}Np with a half-life of 154,000 years, and ^{235}Np with a half-life of 396.1 days. All of the remaining radioactive isotopes have half-lives that are less than 4.5 days, and the majority of these have half lives that are less than 50 minutes. This element also has 4 meta states, with the most stable being $^{236\text{m}}\text{Np}$ ($t_{1/2}$ 22.5 hours).

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

²²⁶Ra

$$t_{1/2} = 1.6 \cdot 10^3 \text{ y}$$

$$k = 1.37 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

β^- , 36.6 TBq kg⁻¹

The heaviest of the alkaline earth metals, radium is intensely radioactive and resembles barium in its chemical behavior. This metal is found in minute quantities in the uranium ore pitchblende, and various other uranium minerals. Radium preparations are remarkable for maintaining themselves at a higher temperature than their surroundings, and for their radiations, which are of three kinds: alpha particles, beta particles, and gamma rays. Radium also produces neutrons when mixed with beryllium. When freshly prepared, pure radium metal is brilliant white, but blackens when exposed to air (probably due to nitride formation). Radium is luminescent (giving a faint blue color), reacts violently with water to form radium hydroxide and is slightly more volatile than barium.

Radium (Latin radius, ray) was discovered by Maria Sklodowska-Curie and her husband Pierre in 1898 in pitchblende/uraninite from North Bohemia (area around Jáchymov). While studying pitchblende the Curies removed uranium from it and found that the remaining material was still radioactive. They then separated out a radioactive mixture mostly consisting of barium which gave a brilliant red flame color and spectral lines which had never been documented before. In 1902 radium was isolated into its pure metal by Curie and Andre Debierne through the electrolysis of a pure radium chloride solution by using a mercury cathode and distilling in an atmosphere of hydrogen gas.

Radium is over one million times more radioactive than the same mass of uranium. Its decay occurs in at least seven stages; the successive main products have been studied and were called radium emanation or exradio (this is radon), radium A (polonium), radium B (lead), radium C (bismuth), etc. The radon is a heavy gas and the later products are solids. These products are themselves radioactive elements, each with an atomic weight a little lower than its predecessor.

Radium loses about 1% of its activity in 25 years, being transformed into elements of lower atomic weight with lead being a final product of disintegration.

Radium is highly radioactive and its decay product, radon gas, is also radioactive. Since radium is chemically similar to calcium, it has the potential to cause great harm by replacing it in bones. Inhalation, injection, ingestion or body exposure to radium can cause cancer and other disorders. Stored radium should be ventilated to prevent accumulation of radon.

Emitted energy from the decay of radium ionizes gases, affects photographic plates, causes sores on the skin, and produces many other detrimental effects.

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

^{222}Rn

$t_{1/2} = 3.825 \text{ d}$

$k = 2.10 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$\alpha, 5.69 \text{ HBq kg}^{-1}$

A radioactive noble gas that is formed by the disintegration of radium, radon is considered to be a health hazard. The most stable isotope is ^{222}Rn which has a half-life of 3.8 days and is used in radiotherapy. Radon gas can accumulate in buildings, and drinking water, and cause lung cancer, causing potentially 20,000 deaths in the European Union each year. Radon is a significant contaminant that impacts indoor air quality worldwide.

Essentially chemically inert, but radioactive, radon is the heaviest noble gas and one of the heaviest gases at room temperature. (The heaviest known gas is Uranium hexafluoride, UF_6 .) At standard temperature and pressure radon is a colorless gas but when it is cooled below its freezing point it has a brilliant phosphorescence which turns yellow as the temperature is lowered and orange-red at the temperature air liquefies.

Natural radon concentrations in Earth's atmosphere are so low that radon-rich water in contact with the atmosphere will continually lose radon by volatilization. Hence, ground water has a higher concentration of ^{222}Rn than surface water. Likewise, the saturated zone of a soil frequently has a higher radon content than the unsaturated zone due to diffusional losses to the atmosphere.

Radon is a radiological poison and a carcinogen. Some of the daughter products from radioactive decay of radon (such as polonium) are also toxic. Since radon is a gas, its decay products form a very fine dust that is both toxic and radioactive. This can potentially stick in the lungs and do far more damage than the radon itself.

Radon therapy is an unscientific disease treatment that has been historically used in some spa resorts around the world. Beneficial health effects of radon have never been clinically proved, and considering radon's toxicity and the associated risks for health (radon causes lung cancer) it is not advised to undertake radon therapy.

Radioactive water baths have been applied since 1906 in Joachimsthal, Czech Republic, but even before radon discovery they were used in Bad Gastein, Austria. Hot radium-rich spring releasing radon is also used in traditional Japanese onsen in Misasa, Tottori prefecture. Drinking therapy is applied in Bad Brambach, Germany. Inhalation therapy is carried out in Gasteiner-Heilstollen, Austria, in Kowary, Poland and in Boulder, Montana, United States.

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

Disequilibrio

I membri di una famiglia radioattiva con un capostipite primordiale si trovano in uno stato di equilibrio: tanto se ne forma nell'unità di tempo, tanto decade nell'unità di tempo. Questa sarebbe la situazione ideale, nel caso di un sistema isolato, che viene raggiunta dopo tempi lunghi: se durante questi periodi l'equilibrio viene turbato, sarà necessario ulteriore tempo perché esso venga ristabilito.

Gli elementi nei prodotti di decadimento sono una decina, tutti con differenti proprietà chimiche e fisiche: uno, il rado, è gassoso e tende a sfuggire al sistema e quindi a sottrarsi alle regole dell'equilibrio; lo stesso vale per elementi che formano composti solubili in acqua, che possono allontanarsi disciogliendosi nelle acque superficiali e sotterranee in contatto con le rocce.

Datazione basata sul decadimento radioattivo

Il decadimento radioattivo è regolato dalla legge

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Per un particolare nuclide di nota costante di decadimento (talvolta indicata con λ), $k = \ln 2 t_{1/2}^{-1}$, restano tre variabili (C , C_0 e t), una delle quali può essere calcolata conoscendo le altre due. Si può quindi

- prevedere la quantità di nuclide presente dopo un certo tempo
- inferire la quantità di nuclide presente in tempi trascorsi
- valutare il tempo trascorso in seguito alla variazione della quantità del nuclide (*orologio nucleare*)

In questo calcolo si fanno le seguenti assunzioni:

- il nuclide cosmogenico viene prodotto a velocità costante
- la quantità di nuclide antropogenico sia trascurabile
- il sistema che ha incorporato il nuclide sia isolato da fonti di approvvigionamento del nuclide stesso

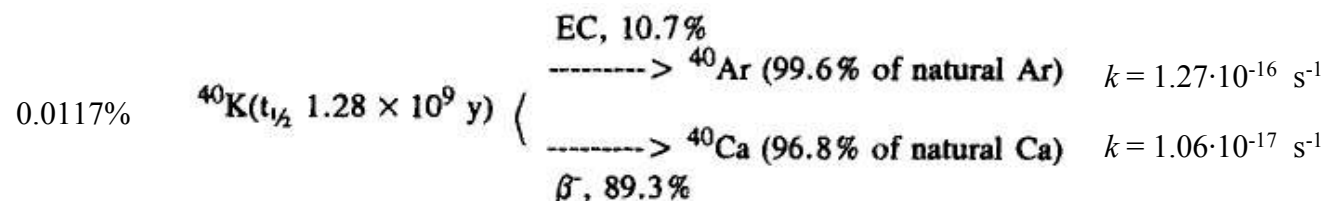
Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi primordiali

Datazione basata sul decadimento radioattivo: metodo del carbonio 14



Datazione basata sul decadimento radioattivo: metodo del K-Ar



Datazione basata sul decadimento radioattivo: metodo del Rb-Sr



Datazione basata sul decadimento radioattivo: metodo dell'uranio 238



$$N(^{238}\text{U}) = N_0 e^{-kt} \quad N(^{206}\text{Pb}) = N_0 ({}^{238}\text{U}) - N_0 ({}^{238}\text{U}) e^{-kt}$$

$$N(^{206}\text{Pb}) / N_0 ({}^{238}\text{U}) = e^{-kt} / (1 - e^{-kt})$$

Chimica dei radionuclidi

Radionuclidi antropogenici

Bombe nucleari

Incidenti in centrali nucleari

Rilascio da centrali nucleari in funzione

Altre emissioni antropogeniche

| | | | |
|---|------------------------------|-------|----------------------|
| • | Hiroshima & Nagasaki | 1945 | $4 \cdot 10^{16}$ Bq |
| • | Test nucleari nell'atmosfera | -1963 | $2 \cdot 10^{20}$ Bq |
| • | Windscale (UK) | 1957 | $1 \cdot 10^{15}$ Bq |
| • | Chelyabinsk (URSS) | 1957 | $8 \cdot 10^{16}$ Bq |
| • | Harrisburg (USA) | 1979 | $1 \cdot 10^{12}$ Bq |
| • | Chernobyl (URSS) | 1986 | $2 \cdot 10^{18}$ Bq |