

## 1. Les Actinides

### 1.1. Existence.

Les actinides sont tous des éléments radioactifs. Certains sont naturels (Ac, Th, Pa, U et sans doute Pu). Les autres sont obtenus artificiellement. Les tableaux suivants montrent quelques unes de leurs propriétés.

Propriétés atomiques et électroniques

Numéro atomique	Symbole	Nom	Configuration électronique	Température de fusion (°C)	Rayon métallique (nm)	Rayon ionique M <sup>3+</sup> (nm)
89	Ac	Actinium	6d7s <sup>2</sup>	1050	1,88	1,11
90	Th	Thorium	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	1750	1,795	
91	Pa	Protactinium	5f <sup>2</sup> 6d7s <sup>2</sup>	1560	1,64	
92	U	Uranium	5f <sup>3</sup> 6d7s <sup>2</sup>	1132	1,57	1,03
93	Np	Neptunium	5f <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	639	1,56	1,01
94	Pu	Plutonium	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	640	1,60	1,00
95	Am	Américium	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	944	1,74	0,99
96	Cm	Curium	5f <sup>7</sup> 6d7s <sup>2</sup>	1350	1,75	0,985
97	Bk	Berkélium	5f <sup>8</sup> 6d7s <sup>2</sup>	986	1,76	0,98
98	Cf	Californium	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>			0,977
99	Es	Einsteinium	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>			
100	Fm	Fermium	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>			
101	Md	Mendélévium	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>			
102	No	Nobélium	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>			
103	Lw	Lawrencium	5f <sup>14</sup> 6d7s <sup>2</sup>			
104	Rf	Rutherfordium				
	Ku	Kurtchatovium				
105	Ha	Hahnium				

Les trois éléments les plus abondants sont le thorium, <sup>235</sup>U et <sup>238</sup>U. Les autres éléments naturels proviennent de ces trois là. On a récemment trouvé des traces de Np et Pu dans l'uranium naturel.

Propriétés nucléaires

--	--	--	--	--	--	--

Isotopes	Temps de demi-vie	Obtention
<sup>227</sup> Ac	21,7 ans	Naturel : $^{226}\text{Ra} \xrightarrow{\gamma} ^{227}\text{Ra} \xrightarrow[41,2\text{min}]{\beta} ^{227}\text{Ac}$
<sup>232</sup> Th	$1,39 \cdot 10^{10}$ ans	Naturel : le seul isotope
<sup>231</sup> Pa	$3,28 \cdot 10^6$ ans	Naturel : 0,34 ppm dans le minerai d'uranium (pechblende)
<sup>235</sup> U	$7,13 \cdot 10^8$ ans	Naturel : 0,7204%
<sup>238</sup> U	$4,5 \cdot 10^9$ ans	Naturel : 99,2739%
<sup>237</sup> Np	$2,2 \cdot 10^6$ ans	$^{235}\text{U} \xrightarrow{\gamma} ^{236}\text{U} \xrightarrow{\gamma} ^{237}\text{U} \xrightarrow[6,75\text{jours}]{\beta} ^{237}\text{Np}$
<sup>238</sup> Pu	86,4 ans	$^{237}\text{Np} \xrightarrow{\gamma} ^{238}\text{Np} \xrightarrow{\beta} ^{238}\text{Pu}$
<sup>239</sup> Pu	24,4 ans	$^{238}\text{U} \xrightarrow{\gamma} ^{239}\text{U} \xrightarrow[23,5\text{min}]{\beta} ^{239}\text{Np} \xrightarrow[2,3\text{jours}]{\beta} ^{239}\text{Pu}$
<sup>242</sup> Pu	$3,8 \cdot 10^5$ ans	$^{239}\text{Pu} \xrightarrow{\gamma} ^{240}\text{Pu} \xrightarrow{\gamma} ^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\gamma} ^{242}\text{Pu}$
<sup>244</sup> Pu	$8,3 \cdot 10^7$ ans	$^{242}\text{Pu} \xrightarrow{\gamma} ^{243}\text{Pu} \xrightarrow{\gamma} ^{244}\text{Pu}$
<sup>241</sup> Am	433 ans	$^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\beta} ^{241}\text{Am}$
<sup>243</sup> Am	7650 ans	
<sup>242</sup> Cm	162,5 jours	$^{241}\text{Am} \xrightarrow{\gamma} ^{242}\text{Am} \xrightarrow[16\text{heures}]{\beta} ^{242}\text{Cm}$
<sup>244</sup> Cm	17,6 ans	$^{239}\text{Pu} \xrightarrow[5\text{heures}]{4 \times \gamma} ^{243}\text{Pu} \xrightarrow{\beta} ^{243}\text{Am} \xrightarrow{\gamma} ^{244}\text{Am} \xrightarrow[26\text{min}]{\beta} ^{244}\text{Cm}$
<sup>249</sup> Bk	312 jours	
<sup>252</sup> Cf	2,57 jours	

## 1.2. Degrés d'oxydation.

Comme les lanthanides, le degré d'oxydation +3 est le plus courant, mais du thorium au Berkélium, le degré d'oxydation +4 existe, et est parfois plus stable (pour Th, Pa et U). Les degrés +5 de Pa à Am, +6 de U à Am et +7 pour Np et Pu sont aussi représentés.

Voici les potentiels rédox normaux de quelques couples intéressant les actinides depuis Th jusqu'à Am, à pH = 0 :

Potentiels rédox de :			
Thorium	Th <sup>4+</sup> / Th	E <sup>0</sup> = -1,9 V	
Protactinium	Pa <sup>4+</sup> / Pa	E <sup>0</sup> = -0,9 V	PaO <sub>2</sub> <sup>+</sup> / Pa E <sup>0</sup> = -1V
Uranium			

	$U^{3+} / U$ $E^0 = -1,8 \text{ V}$	$U^{4+} / U^{3+}$ $E^0 = -0,63 \text{ V}$	$UO_2^+ / U^{4+}$ $E^0 = +0,58 \text{ V}$	$UO_2^{2+} / U^{4+}$ $E^0 = +0,32 \text{ V}$
Neptunium	$Np^{3+} / Np$ $E^0 = -1,83 \text{ V}$	$NpO_2^+ / Np^{3+}$ $E^0 = +0,447 \text{ V}$	$NpO_2^{2+} / Np^{3+}$ $E^0 = +0,677 \text{ V}$	$NpO_2^{2+} / Np^{4+}$ $E^0 = +0,938 \text{ V}$
Plutonium	$Pu^{3+} / Pu$ $E^0 = -2,03 \text{ V}$	$PuO_2^+ / Pu^{3+}$ $E^0 = +1,023 \text{ V}$	$PuO_2^{2+} / Pu^{4+}$ $E^0 = +1,0433 \text{ V}$	$PuO_2^{2+} / PuO_2^+$ $E^0 = +0,9133 \text{ V}$
Américium	$Am^{3+} / Am$ $E^0 = -2,32 \text{ V}$	$AmO_2^+ / Am^{3+}$ $E^0 = +1,74 \text{ V}$	$AmO_2^+ / Am^{4+}$ $E^0 = +1,04 \text{ V}$	$AmO_2^{2+} / Am^{3+}$ $E^0 = +1,69 \text{ V}$

Le tracé du diagramme de Frost pour ces différents métaux montre les stabilités suivantes :

$U^{3+}$  : (rouge brun) : oxydé lentement par l'eau, rapidement par l'air en  $U^{4+}$  .

$U^{4+}$  : (vert) : stable. Oxydé lentement par l'air en  $UO_2^{2+}$  .

$UO_2^+$  : : instable. Se dismute en  $U^{4+}$  et  $UO_2^{2+}$  .

$UO_2^{2+}$  : (jaune) : très stable, difficile à réduire.

$Np^{3+}$  : (violet) : stable dans l'eau. Oxydé par l'air en  $Np^{4+}$  .

$Np^{4+}$  : (vert-jaune) : stable. Oxydé lentement par l'air en  $NpO_2^{2+}$  .

$NpO_2^+$  : (vert) : stable.

$NpO_2^{2+}$  : (rose) : stable. Facilement réduit.

$Pu^{3+}$  : (bleu-violet) : oxydé facilement en  $Pu^{4+}$  .

$Pu^{4+}$  : : stable en milieu acide. Se dismute en milieu faiblement acide en  $Pu^{3+}$  et  $PuO_2^{2+}$  .

$PuO_2^+$  : ? : se dismute toujours.

$PuO_2^{2+}$  : (jaune-rose) : stable. Assez facile à réduire.

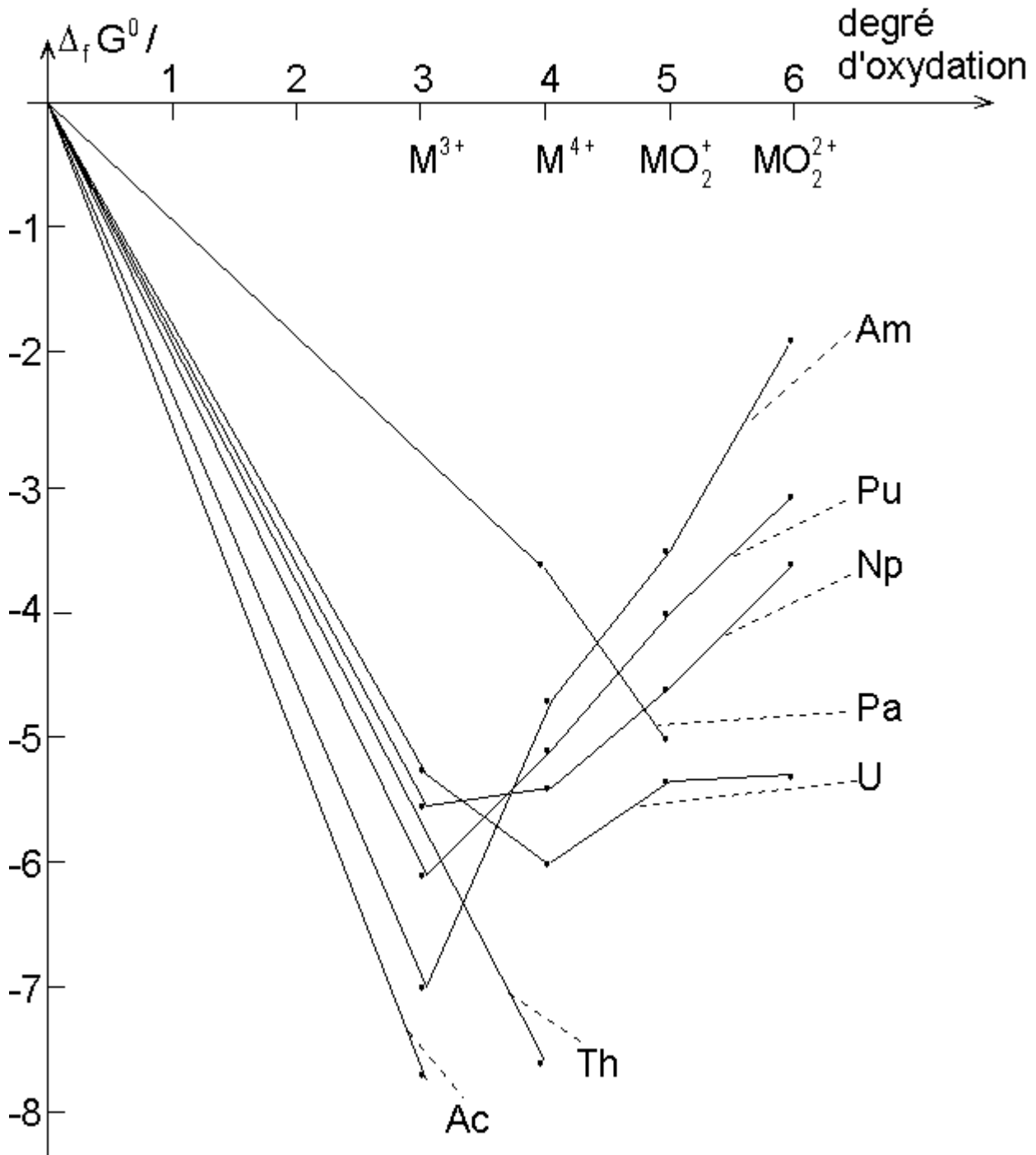
$Am^{3+}$  : (rose) : stable ; difficile à oxyder.

$Am^{4+}$  : (rose-rouge) : stable en présence d'ions fluorure 15 mole par litre (il se forme  $AmF_6^{2-}$ ). Est facilement réduit, par l'ion iodure par exemple.

$\text{AmO}_2^+$ : (jaune-pâle): dismutation en milieu acide fort.

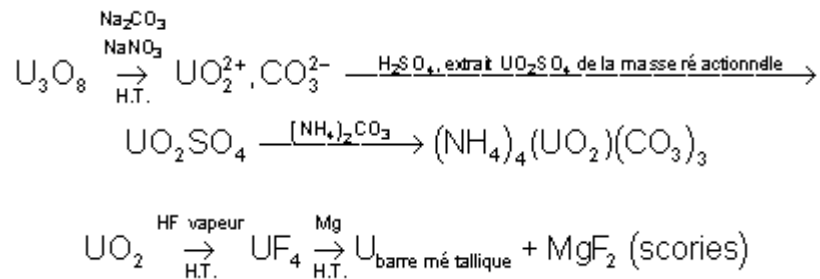
$\text{AmO}_2^{2+}$ : (rhum): est réduit rapidement (4% par heure).

Diagramme de Frost des Actinides.



## 2. Métallurgie de l'uranium

Il est plus abondant que Hg, Ag, Cd ou Bi, mais il est très disséminé. Le plus important de ses minerais est la pechblende formée de divers oxydes d'uranium ( $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  essentiellement). Le minerai subit les traitements suivants :



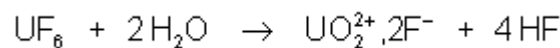
On obtient le carbonate double d'ammonium et d'uranyle qui précipite. Il est séché et décomposé à la chaleur en  $\text{U}_3\text{O}_8$  pur, puis en  $\text{UO}_2$ . Celui-ci est ensuite réduit grâce au passage par un fluorure :

### 3. Séparation de $^{235}\text{U}$ et de $^{238}\text{U}$ , ainsi que de Pu et de U.

#### 3.1. Procédé par diffusion gazeuse.

Ce procédé utilise l'hexafluorure d'uranium, obtenu par traitement du métal par  $\text{F}_2$  en présence d'un peu de  $\text{Cl}_2$  (sinon on obtient  $\text{UF}_4$ ).  $\text{UF}_6$  est jaune pâle, fond à  $69^\circ\text{C}$  sous 2 bars et se sublime à  $56^\circ\text{C}$  sous un bar. On peut également l'obtenir par action de  $\text{ClF}_3$  sur l'uranium métallique.

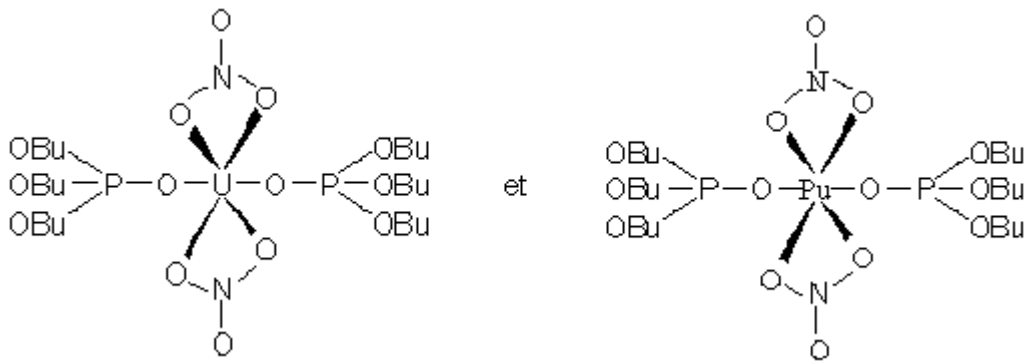
$\text{UF}_6$  est stable en présence d'air, d'oxygène, de chlore ou d'iode. Par contre il est hydrolysé en sel d'uranyle :



$\text{UF}_6$  est octaédrique.  $^{235}\text{UF}_6$  et  $^{238}\text{UF}_6$ , de masses molaires différentes, vont diffuser à une vitesse différente au travers d'une membrane poreuse. On pourra ainsi séparer ces deux gaz. C'est  $^{235}\text{UF}_6$  qui diffuse le plus vite. Une fois séparé,  $^{235}\text{UF}_6$  est réduit et hydrolysé en  $^{235}\text{UO}_2$ , traité comme précédemment.

#### 3.2. Séparation à grande échelle du plutonium.

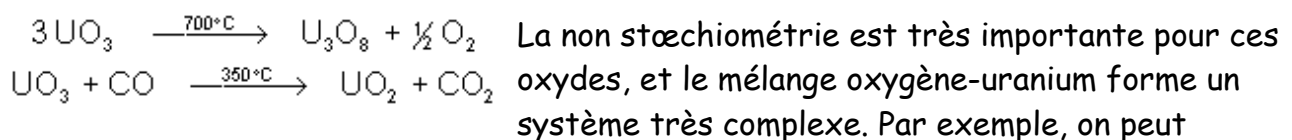
On utilise une solution de phosphate de tributyle  $\text{PO}(\text{BuO})_3$  (TBP) dans un solvant organique. Les nitrates d'uranyle et de plutonyle ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) sont extraits d'une solution aqueuse d'acide nitrique par du kérosène purifié contenant du TBP. On obtient les complexes qui suivent.



Cette solution kérosénique est lavée avec une solution d'acide nitrique dilué contenant un agent réducteur. PuVI est réduit facilement en PuIII (voir le diagramme de Frost). Ces sels de PuIII passent dans l'eau, alors que le complexe d'uranyle, qui n'est pas réduit, demeure dans le kérosène. Le lavage du kérosène par l'eau en milieu neutre détruit le complexe précédent et l'on récupère dans l'eau du nitrate d'uranyle seul.

#### 4. Propriétés chimiques de l'uranium et de ses composés.

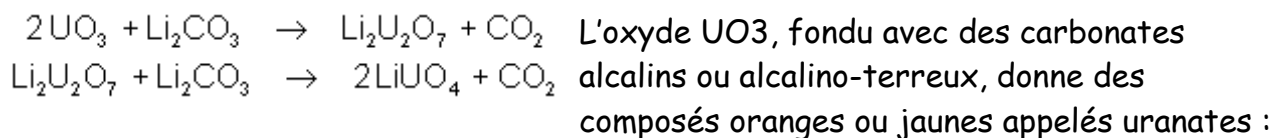
##### 4.1. Oxydes.



ajouter jusqu'à 10% d'oxygène à UO<sub>2</sub> sans qu'il y ait de modification notable de la structure : la phase UO<sub>2</sub> s'étend de UO<sub>2</sub> à UO<sub>2,25</sub> (brun-noir). U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est vert-noir, UO<sub>3</sub> est orangé-jaune. Celui-ci est obtenu par décomposition à 350°C du nitrate d'uranyle. Les autres sont obtenus de la manière suivante :

Ces oxydes se dissolvent dans l'acide nitrique en donnant des sels d'uranyle tels que le nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

##### 4.2. Uranates.



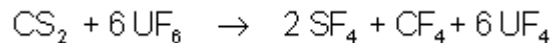
On constate qu'il s'agit de composés de même structure que les chromates et bichromates, molybdates et polymolybdates, tungstates et polytungstates.

##### 4.3. Halogénures.

###### 4.3.1. Fluorures.

UF<sub>3</sub> est cristallin et ressemble aux fluorures de lanthanides. UF<sub>4</sub> est un solide vert

insoluble dans l'eau. Nous avons vu comment obtenir  $UF_6$ . C'est un agent fluorant puissant, par exemple :



$UF_5$  est peu stable, se dismute rapidement. Il a une structure de polymère.

#### 4.3.2. Chlorures.

$UCl_3$  (rouge) est beaucoup plus réducteur que  $UF_3$  ; il n'est stable qu'en milieu anhydre. Il est obtenu par la réaction suivante :  $3 HCl + UH_3 \rightarrow UCl_3 + 3 H_2$ .  $UCl_4$  (vert) est le plus stable des chlorures. C'est un solide soluble dans les agents organiques polaires.  $UCl_5$  et  $UCl_6$  sont très violemment hydrolysés en sels d'uranyle.  $UCl_5$  se dismute.

#### 4.4. Complexes halogénés.

Seuls les complexes fluorés sont importants, par exemple ceux de  $U^{IV}$  :  $UF_5^-$ ,  $UF_8^{4-}$  ... Les plus intéressants concernent le degré +5 qui est stabilisé dans l'acide fluorhydrique par formation de l'acide hexafluorouranique<sup>V</sup>  $HUF_6$ .

#### 4.5. Sels d'uranyle $UO_2^{2+}$

C'est le composé d'uranium le plus stable en solution aqueuse. En général, il s'agit plutôt de complexes covalents, car ce sont des sels solubles dans les solvants organiques polaires. Le plus connu de ces sels d'uranyle est l'acétate d'uranyle et de zinc (sel de Seignette) qui permet d'obtenir un précipité en présence d'acétate de sodium. Ce précipité est un des seuls composés insolubles du sodium :

