

Les spécificités chimiques des actinides

La chimie des **actinides (An)** est une science jeune⁽¹⁾ issue des travaux sur la **radioactivité** (1896) et la théorie des **quanta** (1900). Ils ont permis au découvreur du plutonium – Glenn T. Seaborg – de déployer en 1944 une classification périodique intégrant les sous-couches **4f** et **5f** (figure). Outre ces concepts, une approche multidisciplinaire (chimie analytique, spectroscopie, microchimie...) a guidé le développement de la chimie des An⁽²⁾. Avec des numéros atomiques [Z] compris entre 90 et 103, les An possèdent des noyaux très lourds et un nombre élevé d'électrons. L'analogie de leur comportement avec celui des **lanthanides (Ln)** est trop simplificatrice, même si elle est parfois utile. L'accroissement de l'attraction coulombienne avec Z stabilise les orbitales f, provoquant une diminution régulière de la taille des **ions** +III et +IV (contraction actinidique et lanthanidique). Par ailleurs, les orbitales f manifestent une extension radiale restreinte par rapport aux sous-couches **s** et **p**, ce qui limite leur réactivité. Pour les Ln, la localisation plus importante des électrons 4f (versus 5f) explique la prééminence du **degré**

d'oxydation (d.o.) +III. *A contrario*, pour les An «légers» (de Pa à Am), la localisation moins importante des électrons 5f augmente leur participation aux liaisons chimiques et conduit à différents d.o. : de +III à +VII, ce qui les apparente aux métaux de transition. Pour les An «lourds», la localisation plus importante des électrons 5f en fait des analogues des Ln(III).

Des propriétés chimiques extrêmement variées

Il est difficile de résumer les propriétés chimiques des An, compte tenu du grand nombre de d.o. Les ions An(III) et An(IV) sont hydratés avec une première couche de molécules d'eau (8 à 10) bien structurée, alors que les An(V) et An(VI) sont sous la forme d'ions actinyle (AnO_2^{2+} avec $n=1$ ou 2)⁽³⁾ – sauf le Pa – avec 5 molécules d'eau dans le plan équatorial. Les An(VII) sont des oxocations (AnO_3^+) en **milieu acide** et des oxoanions ($AnO_4(OH)_2^-$) en **milieu basique**. Cette multitude de d.o. est encore complexifiée par les réactions de **dismutation** et les contraintes de cinétique de transfert de charge.

Pour les ions aquo (hydratés), la charge élevée des An(IV) et leur taille donnent à ces **cations** un caractère acide de *Pearson* très dur et donc une très grande réactivité. Par exemple, l'**hydrolyse** des An(IV) n'est plus négligeable pour des acidités inférieures à 1 mol/L. Pour le plutonium, il faut noter que la polycondensation des formes hydrolysées conduit à l'apparition de phases **colloïdales** dont la réactivité est mal comprise. L'essentiel des **liaisons** avec les An(IV) étant **ioniques**, une augmentation de la réactivité avec Z est généralement observée. La réactivité des An(III) est bien moins importante et, par exemple, leur hydrolyse est faible. Pour les actinyles, la charge localisée sur le cation métallique est bien supérieure à celle de l'ion – de l'ordre

de 3 pour les An(VI) – et celle localisée sur les atomes d'oxygène est d'autant abaissée. Cette propriété confère aux An(VI) une réactivité supérieure à celle des An(III) (dans le cas de faibles contraintes **stériques**) et aux An(V) l'existence d'interactions cation-cation, caractéristique d'une exacerbation de la réactivité des atomes d'oxygène. À ce jour, les An(VII) ont été peu étudiés et seules des données parcellaires sont disponibles.

Les **nombre de coordination** sont multiples : ils s'étendent de 8 à 12 pour les ions aquo et de 4(+2) à 6(+2) pour les actinyles, avec des polyèdres de coordination extrêmement variés pour les deux familles. Enfin, il faut préciser que la réactivité des An diminue avec la mollesse des atomes donneurs – au sens de *Pearson*⁽⁴⁾ – conduisant à des liaisons où la **covalence** augmente.

Cette base de connaissance, bien que déjà solide, est encore à compléter pour affronter les ambitions d'une meilleure compréhension de la chimie des An. En effet, des sujets aussi importants que la maîtrise et la prévision de leurs comportements dans le **cycle du combustible** (**modélisation** du comportement en solution, optimisation de la séparation, compréhension des effets induits par les **rayonnements ionisants**, développement de nouveaux **combustibles**...) et dans l'environnement (comportement dans la **géo-** et la **biosphère**, contrôle de la non-prolifération avec des mesures d'**ultra-traces** de **nano**-échantillons) ou l'acquisition de données fondamentales sont des demandes auxquelles les scientifiques ne peuvent répondre qu'en enrichissant leur connaissance de ces éléments.

> **Philippe Moisy**

Département radiochimie et procédés
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Marcoule

(1) L'uranium, le thorium et le protactinium ont été découverts respectivement en 1789, 1829 et 1917; l'actinium en 1899.

(2) Voir « Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé », Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA, Éditions du Moniteur (2008).

(3) Ces ions sont constitués d'un cation métallique central lié à deux atomes d'oxygène dans un assemblage moléculaire linéaire ($An(V)O_2^+$ et $An(VI)O_2^{2+}$).

(4) La notion de dureté (et de mollesse) proposée par R. Pearson correspond à un classement selon le caractère ionique (dur) ou covalent (mou) d'une liaison. Les atomes donneurs les plus classiques sont les ions halogénure (notamment les ions fluorure qui forment des composés très stables et volatils), les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre (ces 3 derniers étant de plus en plus mous).

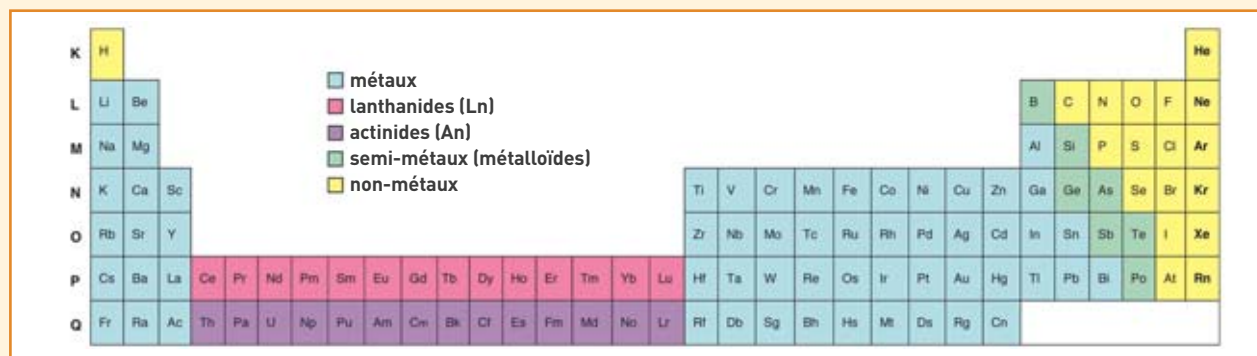


Figure.

La famille des An (de configuration électronique $[Rn]5f^n6d^m7s^2$) est constituée de 14 **radioéléments** (15 avec l'actinium) : du thorium à l'uranium pour les éléments naturels, et du neptunium au lawrencium pour les artificiels. Toutefois, 3 **isotopes** du plutonium ne sont pas d'origine anthropogénique : ^{244}Pu (primordial), ^{239}Pu (capture neutronique par **fission** spontanée de ^{238}U et double décroissance β^-), ^{238}Pu (double décroissance β^- de ^{238}U). La configuration électronique des Ln est $[Xe]4f^n5d^m6s^2$.